Reaktionen von Allyl-Palladium-Komplexen mit Butadien

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker
KLAUS-PETER SCHICK
aus Essen

1982

Reaktionen von Allyl-Palladium-Komplexen mit Butadien

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker
KLAUS-PETER SCHICK
aus Essen

1982

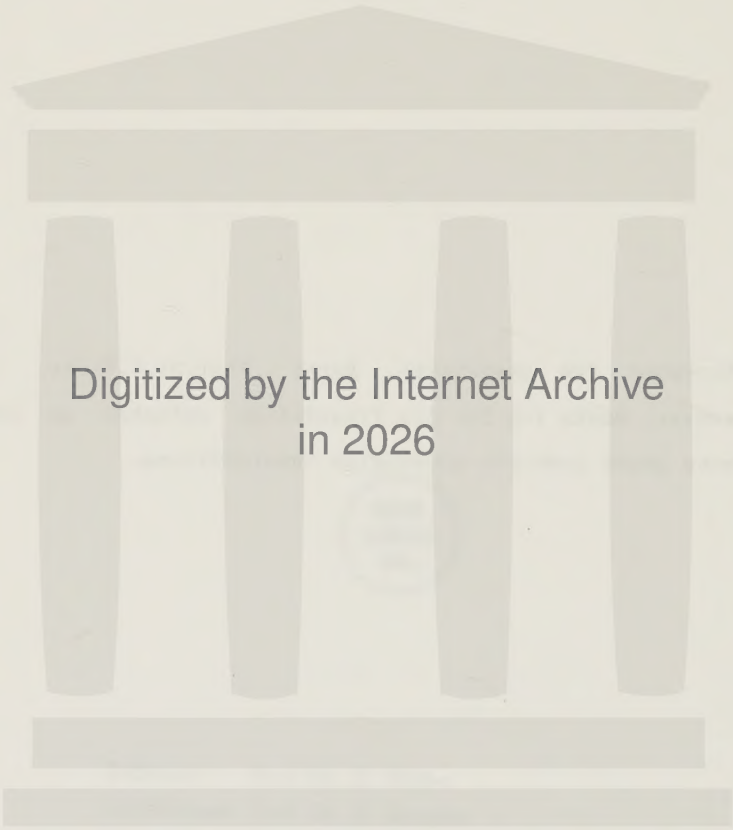
UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. G. Wilke
Korreferent: Prof. Dr. G. Snatzke
Tag der mündlichen Prüfung: 12. Februar 1982

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Dr. P.W.Jolly am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr.

Dem Direktor des Institutes, Herrn Prof.Dr.G.Wilke, meinem Doktorvater, danke ich für die freundliche Aufnahme am Institut und seine stets gewährte großzügige Unterstützung.

Herrn Dr.P.W.Jolly danke ich für die Einführung in das Arbeitsgebiet und die Betreuung der Arbeit.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547222_0015

Herrn Priv.-Doz.Dr.C.Krüger und seinen Mitarbeitern danke ich für die Anleitung und Unterstützung bei der Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Den folgenden Herren und ihren Mitarbeitern danke ich für die von Ihnen durchgeführten Messungen und Auswertungen :

Dr.R.Mynott, Dr.R.Benn, Prof.Dr.E.G.Hoffmann (Kernresonanzspektroskopie), Dr.G.Schomburg (Gaschromatographie), Dr.K.Seevogel (IR- und Ramanspektroskopie), Dr.D.Henneberg (Massenspektrometrie) und Dr.E.Ziegler (Rechenzentrum).

Der Max-Planck-Gesellschaft danke ich für ein Promotionsstipendium.

Herrn Prof.Dr.G.Snatzke danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Frau Renate Kassmer danke ich für die Hilfe bei den präparativen Arbeiten.

Allen Institutsangehörigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis Seite

I. Einleitung und Problemstellung 1

II. Darstellung und Reaktionen von(η^1,η^3-2,6-Octadiendiyl)(trialkylphosphan)palladium-Komplexen 5

1. Einleitung 5
2. Umsetzung von Bis(η^1,η^3-allyl)(trialkylphosphan)palladiumverbindungen mit Butadien 7
3. Spektroskopische Untersuchung von 10a 8
4. Reaktion von [Pd(η^1,η^3-C_8H_{12})(PMe_3)] 10a mit CO 13
5. Reaktion von [Pd(η^1,η^3-C_8H_{12})(PMe_3)] 10a mit Alkoholen 16
6. Einschiebungsreaktionen von [Pd(η^1,η^3-C_8H_{12})(PCy_3)] 10b 27

III. Darstellung und Struktur von Bis[{μ-(η^3-allyl)} (phosphan)palladium]-Komplexen 9a-c 29

IV. Darstellung und Charakterisierung von Bis(dialkylphosphino)ethan-Palladium-Komplexen 34

1. Einleitung 34
2. Umsetzung von Bis(η^3-allyl)palladium mit chelatisierenden Phosphanen 35
3. Darstellung und Charakterisierung von [Pd(C_4H_6)(DCPE)] 25 37

V. Röntgenstrukturanalysen 41

1. Röntgenstrukturanalyse von (η^1,η^3-2,6-Octadiendiyl)(trimethylphosphan)palladium 10a 41
2. Röntgenstrukturanalyse von Tetra-μ_3-carbonyl-tri-carbonyl-hepta-(trimethylphosphan)-hepta-palladium 11 53
3. Röntgenstrukturanalyse von Bis[{μ-(η^3-allyl)}-(triphenylphosphan)palladium] 9c 67
4. Röntgenstrukturanalyse von (η^3-2-Methylallyl)-(3-Methyl-3-butenoato-O)(tricyclohexylphosphan)-palladium 29 76
5. Röntgenstrukturanalyse von Bis(η^1,η^3-2-methyl-allyl)(tricyclohexylphosphan)platin 30 84

VI. Zusammenfassung 90

VII. Experimenteller Teil 93

1. Darstellung und Reinigung der Ausgangsstoffe 93

2. Analysenverfahren 95

3. Darstellung und Reaktionen von [Pd(η^1,η^3-C_8H_{12})(PMe_3)] 10a 97
3.1. Darstellung 97
3.2. Reaktionen von 10a 99
3.2.1. mit CO 99

3.2.2. mit CO in Methanol 100

3.2.3. mit Methanol 100

3.2.4. mit Isopropanol 102

4. Darstellung und Reaktionen von $[Pd(\eta^1,\eta^3\text{-}C_8H_{12})(PCy_3)]$ 10b 106

4.1. Darstellung 106

4.2. Reaktionen von 10b 110

4.2.1. mit Acetaldehyd 110

4.2.2. mit Phenylisocyanat 111

5. Katalytische Reaktion von Butadien mit MeOD 112

6. Darstellung von $[Pd\{\mu\text{-}(\eta^3\text{-}C_3H_5)\}(PMe_3)]_2$ 9a 114

7. Darstellung und Reaktionen von $[Pd\{\mu\text{-}(\eta^3\text{-}C_3H_5)\}(PCy_3)]_2$ 9b 116

7.1. Darstellung 116

7.2. Reaktion von 9b mit PPh_3 117

8. Darstellung und Reaktionen von $[Pd\{\mu\text{-}(\eta^3\text{-}C_3H_5)\}(PPh_3)]_2$ 9c 118

8.1. Darstellung 118

8.2. Reaktionen von 9c 119

8.2.1. mit CO 119

8.2.2. mit H_2 120

9. Darstellung und Reaktionen von $[Pd(\eta^1\text{-}C_3H_5)_2(DCPE)]$ 21 120

9.1. Darstellung 120

9.2. Reaktionen von 21 122

9.2.1. mit H_2 122

9.2.2. mit CF_3COOH 122

9.2.3. mit Diisobutylaluminiumhydrid 123

10. Darstellung und Reaktionen von $[Pd_2\{\mu\text{-}(\eta^2,\eta^2\text{-}C_6H_{10})\}(DCPE)_2]$ 22 123

10.1. Darstellung 123

10.2. Reaktionen von 22 124

10.2.1. mit H_2 124

10.2.2. mit CO 124

11. Darstellung von $[Pd(\eta^1\text{-}C_3H_5)_2(DMPE)]$ 23 124

12. Darstellung von $[Pd(\eta^1,\eta^3\text{-}2\text{-}MeC_3H_4)_2(DCPE)]$ 24 126

13. Darstellung und Reaktionen von $[Pd(\eta^2\text{-}C_4H_6)(DCPE)]$ 25 127

13.1. Darstellung 127

13.2. Reaktionen von 25 129

13.2.1. mit H_2 129

13.2.2. mit CO 129

13.2.3. mit Acetylendicarbonsäuredimethylester 130

13.2.4. mit Methanol 131

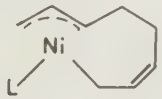
Literaturverzeichnis 133

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

ber.	berechnet
Bu^n	n-Butyl
CDT	Cyclododecatrien-1,5,9
COD	Cyclooctadien-1,5
CVE	Cluster-Valenz-Elektronen
CVMO	Cluster-Valenz-Molekül-Orbital
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
DCPE	Bis(dicyclohexyl)phosphinoethan
DMPE	Bis(dimethyl)phosphinoethan
d.Th.	der Theorie
DVCB	1,2-Divinylcyclobutan
gef.	gefunden
HV	Hochvakuum
IR	Infrarot
L	Ligand
m	Multiplett
Me	Methyl
min.	Minute
MS	Massenspektrum
n.b.	nicht beobachtet
ÖV	Ölpumpenvakuum
Ph	Phenyl
Pr^i	Isopropyl
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
VCH	4-Vinylcyclohexan

I. Einleitung und Problemstellung

Vor beinahe 20 Jahren entdeckten G.Wilke et al.[1] die nickelkatalysierte Cyclooligomerisierung von Butadien: Ligandfreie Ni(0)-Verbindungen bewirken fast ausschließlich eine Cyclotrimerisierung, während ligand-modifizierte Ni(0)-Verbindungen zu einem Gemisch der Cyclodimeren Vinylcyclohexen (VCH), Cyclooctadien-1,5 (COD) und cis-Divinylcyclobutan (DVCB) führen. Der Mechanismus dieser Reaktion wurde unter anderem durch Isolierung von Zwischenstufen aufgeklärt, und es konnte z.B. gezeigt werden, daß die Komplexe 1 und 2, die durch stöchiometrische Reaktionen von Ni(0)-Komplexen mit Butadien dargestellt wurden, eine zentrale

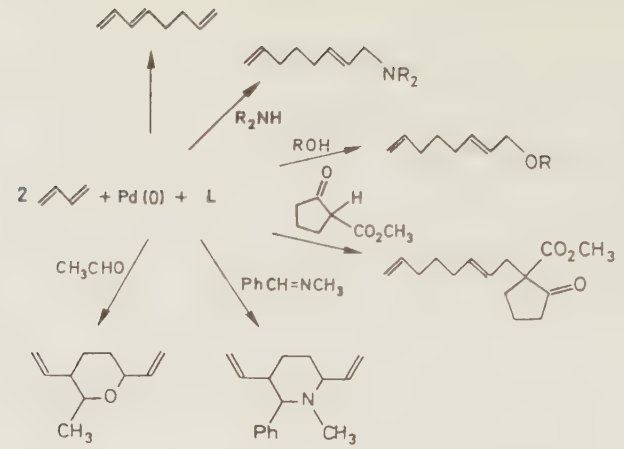


1

2

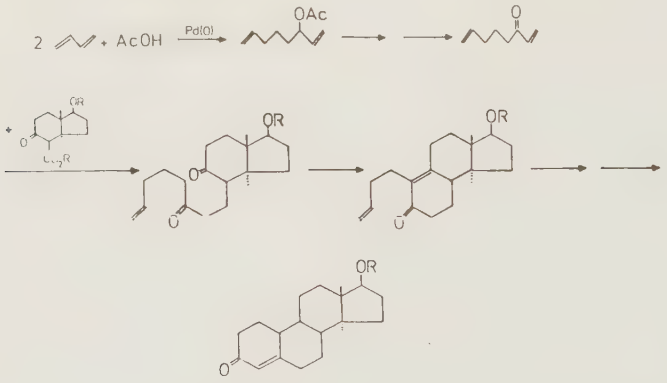
Rolle bei der Cyclodimerisierung spielen.[2] 1 ist vermutlich eine Vorstufe von VCH, während 2 bei der Bildung von COD und DVCB durchlaufen wird.[2]

Im Gegensatz dazu bilden sich bei der palladiumkatalysierten Oligomerisierung von Butadien hauptsächlich lineare Oligomere, wie Dodecatetraene [3] und Octatrien-1,3,7 (OT).[4] Größere Bedeutung jedoch als die Oligomerisierung hat die palladiumkatalysierte Telomerisierung von Butadien gewonnen.[5] Diese Reaktion wurde 1967 gleichzeitig von Takahashi [4] und Smutny [6] entdeckt und führt zu Produkten, die aus zwei Butadien - Molekülen und einem Nucleophil - Molekül bestehen. Diese Reaktion wurde bei einer



Schema 1 Palladiumkatalysierte 2:1-Telomerisierungen von Butadien

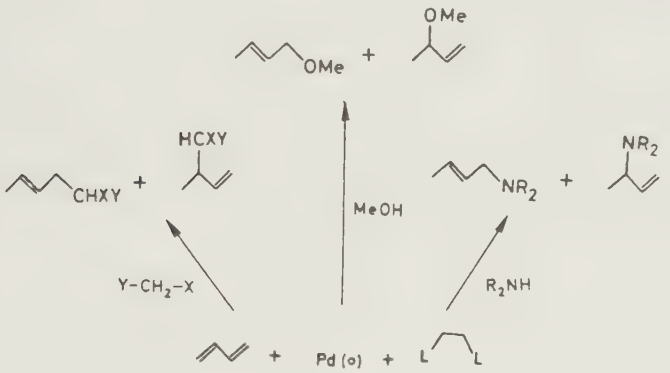
Vielzahl von Nucleophilen beobachtet, wie z.B. Wasser, Alkoholen, Carbonsäuren, Ammoniak, Aminen, Enaminen und aktivierten Methylenverbindungen, und wurde später erweitert durch die Einbeziehung von Heteroolefinen, wie z.B Aldehyden, Isocyanaten, Schiffschen Basen und Kohlendioxid (Schema 1; Übersichten siehe Lit.5).



Schema 2 Synthese von (+)-19-Nortestosteron [7c]

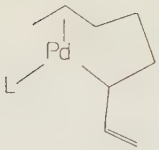
Einige dieser Telomere fanden in letzter Zeit Anwendungen in der Naturstoffsynthese (siehe z.B. Schema 2).[7] Katalysatoren für diese Reaktionen sind neben in situ erzeugtem Pd(0), wie z.B. $PdCl_2$/NaOPh, auch ligandmodifizierte Pd(0)-Komplexe, wie z.B. (Maleinsäureanhydrid)[bis(triphenylphosphan)] palladium.

In Gegenwart von chelatisierenden Phosphanen wird die Reaktion in eine 1:1-Telomerisierung von Butadien und Nucleophil umgelenkt. Zum Beispiel reagiert Butadien mit Methanol in Gegenwart von [Bis(diphenylphosphino)ethan]palladiumdibromid zu Methoxybutenisomeren (neben Methoxyoctadienen). Ähnliche Reaktionen sind auch mit aktivierten Methylenverbindungen bzw. mit Aminen beobachtet worden (Schema 3).[8,9]

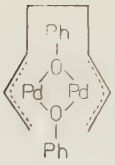


Schema 3 1:1-Telomerisierung von Butadien

Als Zwischenstufe für die 2:1-Telomerisierung (Schema 1) wurden in Anlehnung an die Komplexe 1 und 2 der [$Pd(\eta^1,\eta^3\text{-}C_8H_{12})L$]-Komplex



3

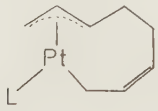


4

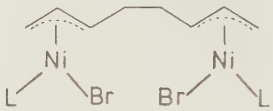
5

3,[3,4] aber auch der zweikernige Komplex 4 [6] diskutiert, während bei den Reaktionen, die zu 1:1-Telomeren führen, die intermediäre Bildung eines Palladium-Butadien-Komplexes 5 möglich erscheint.

Obwohl Nickel- und Platinkomplexe analog zu 3 - 5 bekannt sind, z.B. 1, 2, 6 und 7,[1,10-12] waren entsprechende Komplexe des Pal-



6



7

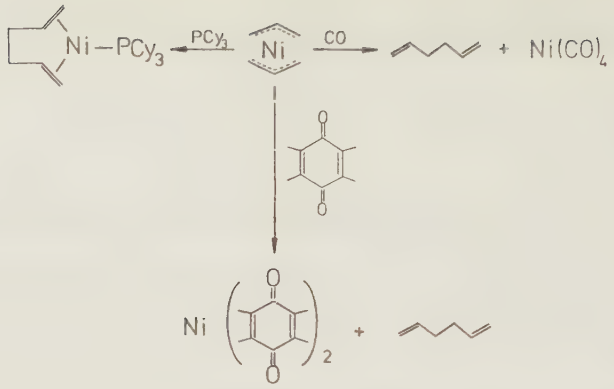
ladiums unbekannt. Es war das Ziel meiner Doktorarbeit, Komplexe dieses Typs zu isolieren und sie auf ihre Verwendbarkeit als Modellsubstanzen für die katalytische Oligomerisierung und Telomerisierung von Butadien zu prüfen.

II. Darstellung und Reaktionen von (η^1,η^3-2,6-Octadiendiyl)-(trialkylphosphan)palladium-Komplexen

1. Einleitung

Das Fehlen eines geeigneten Palladium(0)-Komplexes als Ausgangssubstanz wird wohl der Grund dafür sein, daß Octadiendiylpalladiumverbindungen noch nicht bekannt sind. Entsprechende Komplexe des Nickels und des Platins, z.B. 1, 2 und 6, wurden durch Umsetzung von Metall(0)-Olefin-Komplexen, wie z.B. [Ni(COD)$_2$], [Ni(CDT)] und [Pt(COD)$_2$], in Anwesenheit von Donorliganden mit Butadien hergestellt.[2,10] Obwohl [Pd(COD)$_2$] bekannt ist,[13] scheidet es wegen seiner geringen thermischen Stabilität und der schwierigen Darstellung als Ausgangssubstanz aus. Ein Palladiumkomplex, der gut zugänglich ist, ist Bis(η^3-allyl)palladium.[3] Ich setzte daher diese Verbindung als Ausgangssubstanz ein.

Dieses Vorhaben lag nahe, weil schon bekannt war, daß Bis(η^3-allyl)nickel glatt mit verschiedenen Liganden unter reduktiver Eliminierung von Hexadien-1,5 reagiert. Zum Beispiel führen Reaktionen mit CO, PCy_3 oder Durochinon zur Bildung von Nickeltetracarbonyl, [Ni(1,5-Hexadien)(PCy_3)] oder Bis(durochinon)nickel (Schema 4).[14]



Schema 4

Einen Hinweis auf ein ähnliches Verhalten von Bis(η^3-allyl)palladium gaben die katalytischen Reaktionen mit Butadien, bei denen die Allylgruppen durch Butadien verdrängt werden,[3] und die Reaktion mit überschüssigem Triphenylphosphan, bei der $[Pd(PPh_3)_4]$ entsteht.[15] In unserer Arbeitsgruppe konnte gezeigt werden, daß diese Reaktion durch die Umlagerung einer η^3- in eine

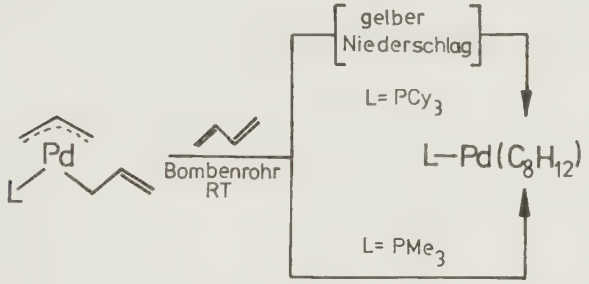
(1)

8a L=PMe_3
8b L=PCy_3
8c L=PPh_3

η1-Allylgruppe eingeleitet wird (Gl.1).[16] Ich untersuchte daher zunächst die Reaktion der Phosphanaddukte 8 mit Butadien.

2. Umsetzung von Bis(η^1,η^3-allyl)(trialkylphosphan)palladium-verbindungen mit Butadien

Ich setzte die Phosphanaddukte 8a (L=PMe_3) und 8b (L=PCy_3) mit überschüssigem Butadien in Ether bei Raumtemperatur im Bombenrohr um (Schema 5). Bei der Reaktion des Trimethylphosphanadduktes 8a bildet sich innerhalb einer Woche eine intensiv gelbe Lösung, aus der nach Filtration bei -30°C und Abkühlung auf -78°C in ca 50% Ausbeute eine gelbe Verbindung 10a auskristallisiert. Diese thermisch labile Verbindung hat, ebenso wie die analogen Nickelverbindungen, einen charakteristischen zitronenartigen Geruch und ihre Elementaranalyse deutet auf die Zusammensetzung $[Pd(C_8H_{12})(PMe_3)]$.



Schema 5 Reaktion von 8a und 8b mit Butadien

Die Reaktion des Tricyclohexylphosphanadduktes 8b nahm einen etwas anderen Verlauf (Schema 5). Zuerst löste sich die Ausgangsverbindung bei Erwärmung auf Raumtemperatur auf. Innerhalb eines Tages

fiel jedoch ein feiner hellgelber Niederschlag 9b aus, der im Verlauf von drei Wochen wieder in Lösung ging. Aus dieser Lösung wurde dann 10b isoliert.

Die Komplexe 10a und 10b konnten spektroskopisch einwandfrei als (η^1,η^3-2,6-Octadiendiyl)(phosphan)palladiumverbindungen identifiziert werden. Wie sich nachträglich zeigte, war es nicht notwendig, bei der Darstellung von 10a und 10b von den Phosphanaddukten 8a und 8b auszugehen, sondern es genügte, Bis(η^3-allyl)palladium und das entsprechende Phosphan im Verhältnis 1:1 mit Butadien umzusetzen. In größerem Maßstab wurden die Reaktionen zweckmäßigerweise im Autoklaven durchgeführt, wobei die Reaktionszeit bei der Darstellung von 10b durch Erhitzen auf 50°C auf eine Woche verkürzt werden konnte. Als Ausgangsverbindungen konnten auch Bis(η^3-2-methylallyl)palladium oder (η^3-Allyl)(η^5-cyclopentadienyl)palladium eingesetzt werden.

Die Charakterisierung des Zwischenproduktes 9b, das sich als zweikerniger (η^3-Allyl)palladium-Ligand-Komplex erwies, wird in Abschnitt III.(S.29) näher erläutert.

3. Spektroskopische Untersuchung von 10a

Die spektroskopischen Untersuchungen, die zur Charakterisierung von 10a und 10b führten, wurden hauptsächlich am besser löslichen PMe_3-Komplex 10a durchgeführt. Ich werde mich daher bei der Diskussion auf die an 10a erhaltenen Ergebnisse beschränken.
Der Aufbau von 10a und 10b als η^1,η^3-Allylkomplexe deutet sich schon im Ramanspektrum an, da die für eine η^3- bzw.

η^1-Allylgruppe typischen Banden bei 1520, 1380, 1200 und 880cm^{-1} bzw. 1606cm^{-1} gefunden werden.[16] Ein 25.2MHz-^{13}C-$\{^1H\}$-NMR-Spektrum von 10a wurde in d_8-Toluol bei -30°C aufgenommen (Abb.1). Die acht Kohlenstoffatome der Octadiendiyl-Kette sind chemisch nicht äquivalent und ergeben die acht zu erwartenden Signale. Das 'gated-decoupled'-Spektrum und die ^{13}C-^{1}H-Kopplungskonstanten, die Aufschluß über die Hybridisierung der betreffenden Kohlenstoffatome geben, deuten auf sp^2-Hybridisierung für die Kohlenstoffatome ①, ② und ③ ($J_{CH}\approx150$Hz) und sp^3-Hybridisierung für den Kohlenstoff ⑧ ($J_{CH}\approx135$Hz) hin. Die Zuordnung des Signals bei 11.6ppm zum metallgebundenen Kohlenstoff ⑧ ist auf Grund seiner Lage bei hohem Feld sowie der ^{13}C-^{31}P-Kopplung (10.5Hz) gerechtfertigt.

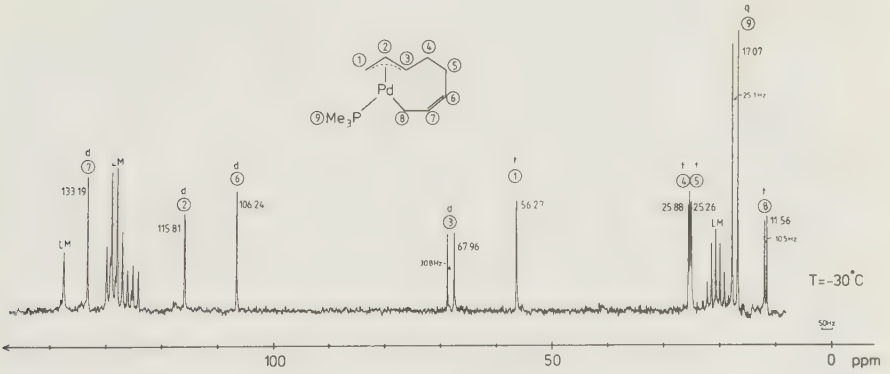


Abb.1: 25.2MHz-^{13}C-$\{^1H\}$-NMR-Spektrum von 10a bei -30°C in d_8-Toluol

Ebenso charakteristisch für 10a ist die unterschiedliche Phosphorkopplung der endständigen allylischen Kohlenstoffatome ① und ③ (30.8Hz bzw. 1.4Hz), die auf einen quadratisch planaren

Aufbau schließen läßt, da bei $[PdX(\eta^3\text{-}C_3H_5)(L)]$-Komplexen dieser Geometrie stets das trans zum Phosphan befindliche Kohlenstoffatom stärker mit dem Phosphor koppelt als das cis-ständige Kohlenstoffatom. Diese Gesamtzuordnung wird auch unterstützt durch einen Vergleich der NMR-Daten der analogen Ni-, Pd- und Pt-Komplexe, die in Tabelle 1 auszugsweise gegenübergestellt sind.

Tabelle 1: Vergleich der ^{13}C-NMR-Daten von 10a, 1 (L=PMe_3) [17a] und 6 (L=PMe_3) [10a] (jeweils δ [ppm] (J_{PC} [Hz]))

^{13}C	1	10a	6
C_1	50.90(-)	56.27(1.4)	49.9(-)
C_2	108.56(-)	115.81(3.4)	108.7(2)
C_3	69.18(20.7)	67.96(30.8)	64.4(36)
C_8	9.85(12.6)	11.56(10.5)	4.4(5)

Die genaue Struktur von 10a ist damit noch nicht eindeutig geklärt. Die Kohlenstoffkette besteht nämlich aus zwei C_4-Untereinheiten, deren Konformationen zwar durch die η^3-Allylgruppe bzw. die Doppelbindung festgelegt sind, für deren Anordnung es aber mehrere Möglichkeiten gibt (Abb.2). Die η^3-Allylgruppe kann syn- oder anti-substituiert sein, und die Doppelbindung kann jeweils oberhalb oder unterhalb der Koordinationsebene des Metalls angeordnet sein. Damit ergeben sich die vier angegebenen Möglichkeiten.

Die Konformation der Octadiendiyl-Kette konnte mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie aufgeklärt werden. Abb.3 zeigt das

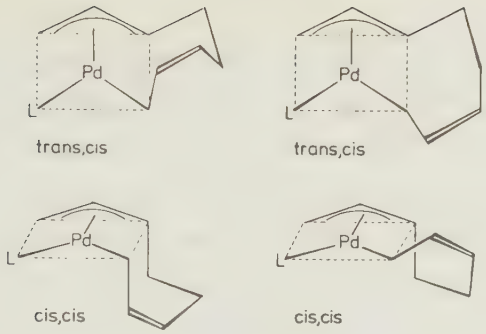


Abb.2: Konformationen der Octadiendiyl-Kette

400MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 10a bei -30°C. Durch Entkopplungsexperimente konnten die Signale aller 13 verschiedenen Protonen eindeutig zugeordnet und alle Kopplungskonstanten bestimmt werden.

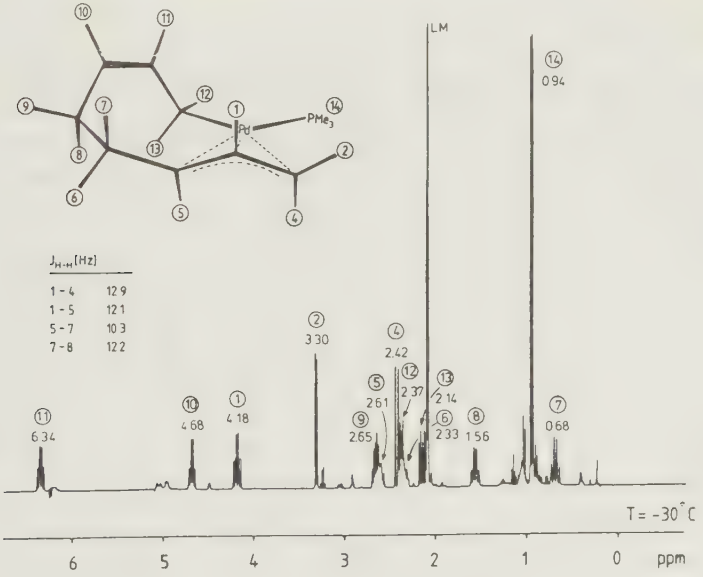


Abb.3: 400MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 10a bei -30° in d_8-Touol

Die Bis(η^1,η^3-allyl)-Anordnung wird bestätigt durch die Signale

der Protonen ①, ② und ④, deren Lagen typisch sind für eine η^3-Allylgruppe, und durch die Signale der Protonen ⑩ und ⑪, deren Lagen für eine nicht komplexierte Doppelbindung sprechen. Das Signal des Protons ① wird durch Kopplung mit den Protonen ② bzw. ④ und ⑤ zu einem Dublett von Tripletts aufgespalten, während die Protonen ④ und ⑤ nur jeweils mit ① koppeln und als Dublett erscheinen. Das Proton ⑤ koppelt außer mit den Protonen ①, ⑥ und ⑦ mit dem Phosphoratom des Liganden und bildet daher ein breites Multiplett. Die anti-Stellung von Proton ⑤, und damit die syn-Substitution der Allylgruppe wird an der Kopplungskonstante von 12.1Hz zum Proton ① deutlich, die mit der Kopplung zwischen ① und ④ vergleichbar ist.

Die Konformation der Octadiendiyl-Kette, d.h. die Frage der Stellung der Doppelbindung bezüglich der Koordinationsebene des Metalls, wird aus den in Abb.3 angegebenen Kopplungskonstanten ersichtlich. Nach Karplus [18] ist die Kopplung zwischen vicinalen Protonen abhängig vom Torsionswinkel (HCCH) um die zentrale C-C-Bindung. Den größten Wert erreicht die Kopplungskonstante bei einem Torsionswinkel von 180°, wie z.B. an der Kopplungskonstante von 12.9Hz zwischen ① und ④ deutlich wird. Die Tatsache, daß ein ähnlich großer Wert für $J_{5,7}$ und $J_{7,8}$ beobachtet wird, zeigt, daß ⑤ und ⑦ bzw. ⑦ und ⑧ jeweils auch antiperiplanar zueinander stehen. Damit übereinstimmend sind die Werte der Kopplungskonstanten $J_{5,6}$, $J_{6,9}$, $J_{6,8}$ und $J_{7,9}$ zwischen 1.9Hz und 5.0Hz. Die entsprechenden Torsionswinkel liegen dabei ungefähr zwischen 60° und 120°. Damit ist die Konformation der Octadiendiyl-Kette eindeutig festgelegt.

Diese in Lösung gefundene Struktur liegt laut Röntgenstrukturanalyse (Abb.4;Einzelheiten siehe Abschnitt V.1.,S.41) auch im Kristallgitter vor.

Die hier beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, daß von den vier möglichen Konformationen (Abb.2) nur eine angenommen wird. Diese Konformation scheint sowohl in Lösung als auch im festen Zustand die stabilste zu sein. Vermutlich wird die bevorzugte Stellung der Wasserstoffe (1,4,5,7,8,10,11,13 - axial und 2,6,9,12 - equatorial) dafür verantwortlich sein, daß nur diese eine Konformation beobachtet wird. Modellbetrachtungen zeigen, daß bei den anti-substituierten Formen der Octadiendiyl-Kette ungünstige transannulare H...H-Wechselwirkungen auftreten.

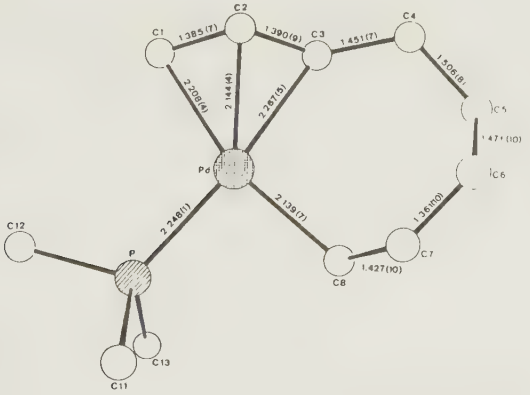


Abb.4: Kristallstruktur von 10a

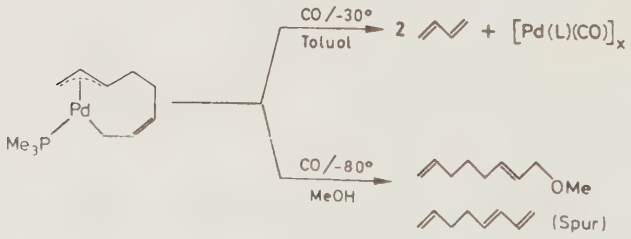
4. Reaktion von $[Pd(\eta^1,\eta^3\text{-}C_8H_{12})(PMe_3)]$ 10a mit CO

Einen Hinweis auf die Rolle der Komplexe 1 und 2 bei der

nickelkatalysierten Butadiendimerisation ergaben Verdrängungsreaktionen mit CO. Dabei bilden sich neben $[Ni(CO)_3(L)]$ die Butadiendimeren VCH, COD und DVCB. Das Produktverhältnis gleicht dem der entsprechenden katalytischen Reaktion.[2)]

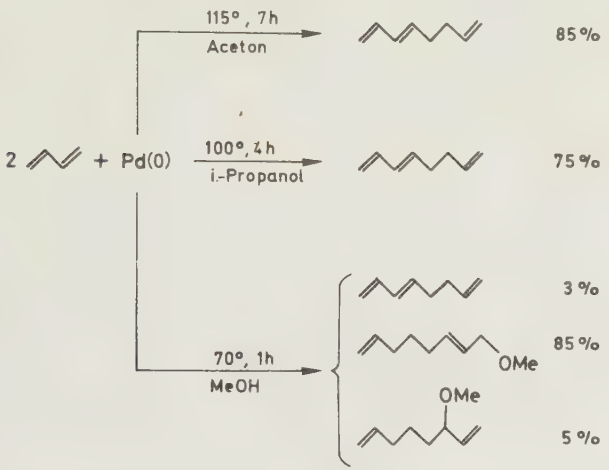
Ich setzte daher den Komplex 10a in Toluol bei möglichst tiefen Temperaturen mit CO um. Während die Nickelverbindungen schon bei -78°C mit CO reagieren, nimmt 10a erst bei -30°C in 12 Stunden ein Mol CO/Pd auf, wobei sich eine dunkelrote Suspension bildet. Es ergibt sich jedoch nur Butadien (80%) statt des erwarteten Octatriens-1,3,7. Eine ähnliche Spaltung der Octadiendiyl-Kette wurde schon bei der Reaktion der Nickelkomplexe 1 und 2 mit Triphenylphosphan beobachtet.[2)]

Eine drastische Änderung des Reaktionsablaufes beobachtet man bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel. Schon bei -78°C findet eine Reaktion statt und innerhalb einer Stunde wird ein Mol CO/Pd aufgenommen. Als Verdrängungsprodukt findet man hierbei ein Gemisch aus Methoxyoctadienen und wenig Octatrien-1,3,7 (Schema 6).



Schema 6 Reaktion von 10a mit CO

Dieses Verhalten läßt sich gut mit der Butadientelomerisierung vergleichen: Takahashi [4] stellte bei der Untersuchung der Butadiendimerisierung fest, daß die lineare Dimerisierung von Butadien in Isopropanol schneller und unter milderen Bedingungen Octatrien liefert, als in aprotischen Lösungsmitteln. In primären Alkoholen findet die Reaktion bei noch tieferen Temperaturen statt, aber es werden fast ausschließlich Alkoxyoctadiene gebildet (Schema 7).



Schema 7 Butadientelomerisierung mit Alkoholen[4]

Auf Grund dieser Parallelen zwischen der Katalyse und der Verdrängungsreaktion versuchte ich, festzustellen, ob 10a auch ohne die Anwesenheit von CO mit Methanol reagiert, um eventuell einen besseren Einblick in den Reaktionsablauf zu bekommen. Diese Versuche werden im folgenden Abschnitt behandelt.

Neben den organischen Produkten der Verdrängungsreaktion untersuchte ich auch die bei der Reaktion entstandene dunkelro-

te [Pd(CO)(L)]-Verbindung 11. Das IR-Spektrum zeigt nur mehrere Banden im für verbrückende CO-Gruppen typischen Bereich von 1685 - 1825cm^{-1},[19] jedoch keine Banden endständiger CO-Gruppen. Auf Grund der geringen Löslichkeit des Komplexes war eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung nicht möglich. Ich konnte jedoch durch Umkristallisieren aus siedendem Benzol geeignete Kristalle erhalten und eine Röntgenstrukturanalyse durchführen. Dabei erwies sich die Verbindung als Cluster aus sieben Palladiumatomen (Abb.5). Einzelheiten werden in Abschnitt V.2.(S.53) diskutiert.

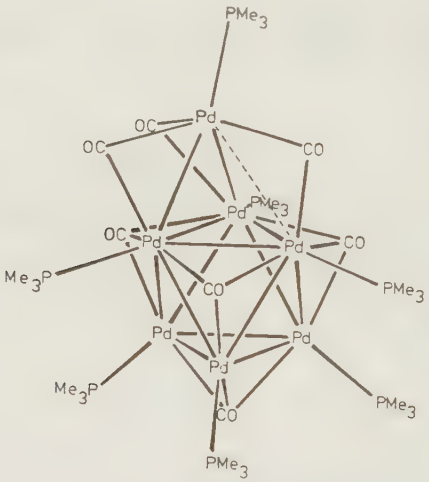


Abb.5: Struktur von 11

5. Reaktion von [Pd(η^1,η^3-C_8H_{12})(PMe_3)] 10a mit Alkoholen

Da 10a in Methanol schon bei -78°C mit CO reagierte, untersuchte ich die Reaktion von 10a mit Methanol auch ohne CO. Hierbei benutzte ich als Hilfsmittel die ^{31}P-Spektroskopie, um festzustel-

len, ob und bei welcher Temperatur eine Reaktion stattfindet und ob eventuell Zwischenstufen zu erkennen sind. Dazu stellte ich eine Probe von 10a in d_8-Toluol her, gab bei -78°C einen Überschuß an Methanol zu und verfolgte dann den Verlauf der Reaktion mit steigender Temperatur am ^{31}P-NMR-Spektrometer. Dabei konnte ich folgende Beobachtungen machen (siehe Abb.7).

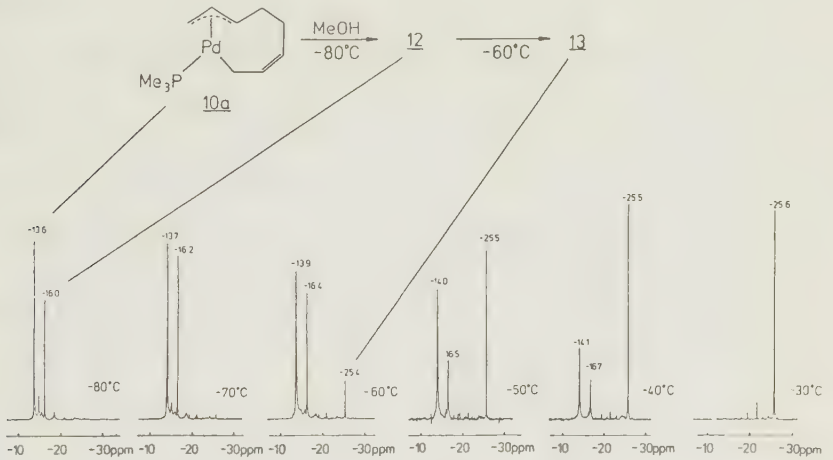


Abb.7: Verlauf der Reaktion von 10a mit MeOH im ^{31}P-NMR-Spektrum

Schon bei -80°C trat neben dem Signal der Ausgangsverbindung (-13.6ppm) das Signal einer neuen Verbindung 12 bei -16.0ppm auf. Mit steigender Temperatur nahm der Anteil der neuen Verbindung zu. Bei -60°C trat neben der neuen Verbindung noch ein Signal bei -25.4ppm auf, das auf das Vorliegen einer zweiten Verbindung 13 schließen ließ. Die Intensität des Signals von 13 nahm mit steigender Temperatur zu, während die Signale von 10a und 12 ab-

nahmen. Bei -30°C schließlich lag nur noch das Signal von 13 bei -25.6ppm vor.

Diese Befunde zeigten, daß eine Reaktion von 10a mit Methanol auch ohne CO stattfand und in mindestens zwei Stufen ablief. Dieser ^{31}P-NMR-spektroskopische Versuch konnte auch ^{13}C-NMR-spektroskopisch nachvollzogen werden: Auf Grund der unterschiedlichen Probenvorbereitung waren dabei schon bei -80°C keine Signale der Ausgangsverbindung 10a mehr vorhanden. Dafür war das Spektrum des Zwischenkomplexes 12 zu beobachten, der schon bei -65°C zu 13 weiterreagierte. Bei 0°C zeigte das Spektrum nur noch die Komponente 13. Von den Signalen beider Zwischenstufen konnten mit Hilfe von 'gated-decoupled'-Aufnahmen die Multiplizitäten und die ^{13}C-^{1}H-Kopplungskonstanten bestimmt werden, die zusammen mit den chemischen Verschiebungen für beide Komplexe eine Strukturzuordnung ermöglichten. Das Spektrum von 12 bei -70°C zeigt Abb.8.

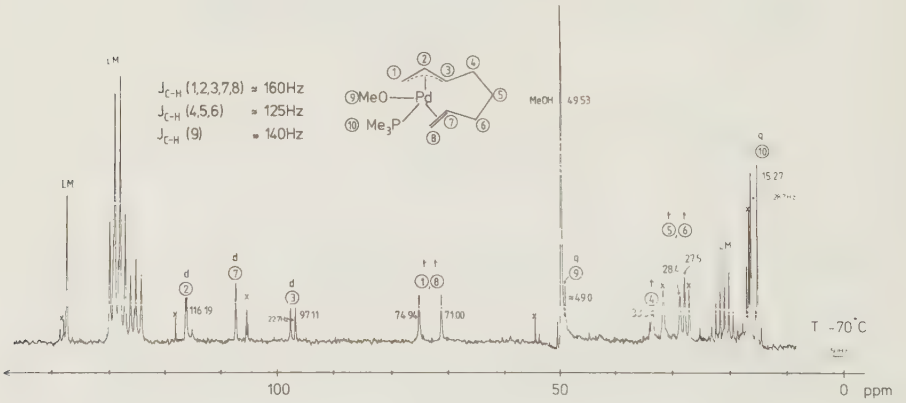
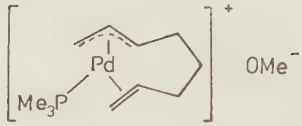


Abb.8: 25.2MHz-^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum von 12 bei -70°C in d_8-Toluol

Außer den Signalen des Lösungsmittels, des Methanols und einiger Verunreinigungen (x), die vermutlich Bis(phosphan)-Pd-Verbindungen zuzuordnen sind (Triplettstruktur) und über den ganzen Temperaturbereich unverändert bleiben, enthält das Spektrum die Signale von zehn verschiedenen Kohlenstoffatomen. Fünf Signale, nämlich ①, ②, ③, ⑦ und ⑧ zeigen eine C-H-Kopplung von ca. 160Hz und sind daher sp^2-Kohlenstoffatomen zuzuordnen. Zwei dieser Signale, nämlich ① und ⑧, erscheinen im 'gated-decoupled'-Spektrum als Triplett und stammen daher von endständigen sp^2-Kohlenstoffatomen. Diese Beobachtungen - fünf sp^2-Kohlenstoffatome, davon zwei endständig - können nur mit einer endständigen η^3-Allylgruppe und einer endständigen Doppelbindung erklärt werden. Die Doppelbindung ist am Palladium komplexiert, da die Signale gegenüber denen einer freien Doppelbindung um 30 - 40ppm verschoben sind. Die Signale ④, ⑤ und ⑥ entsprechen drei Methylenkohlenstoffatomen. Da keines dieser Signale eine Kopplungskonstante von ca. 140Hz bzw. 180Hz aufweist, wie für an Sauerstoff gebundene sp^3- bzw. sp^2-Kohlenstoffatome zu erwarten wäre,[20] kann an keines dieser Kohlenstoffatome eine Methoxygruppe gebunden sein. Das Signal ⑨ bei 49.0ppm, dicht neben dem Signal des freien Methanols, ist jedoch auf Grund seiner Multiplizität (Quartett) und seiner C-H-Kopplung (140Hz) einer Methoxygruppe zuzuordnen. Da diese Methoxygruppe an keines der Kohlenstoffatome ①-⑧ gebunden sein kann, ist sie wahrscheinlich an das Palladiumatom gebunden, wie in Abb.8 gezeigt. Die alternative Struktur 12a ist weniger wahrscheinlich, weil das Signal der Methoxygruppe durch Austausch mit dem freien Methanol vermutlich stark verbreitert wäre. Die P-C-Kopplungen deuten auf einen immer noch quadratisch planaren Aufbau des Komplexes ($J_{PC}(C_3)$=22.7Hz; $J_{PC}(C_1)$=0Hz).



12a

Das ^{13}C-$\{^1H\}$-NMR-Spektrum des Komplexes 13, der als [Pd(η^2,η^2-1-Methoxy-2,7-Octadien)(PMe_3)] identifiziert werden konnte, ist in Abb.9 zu sehen.

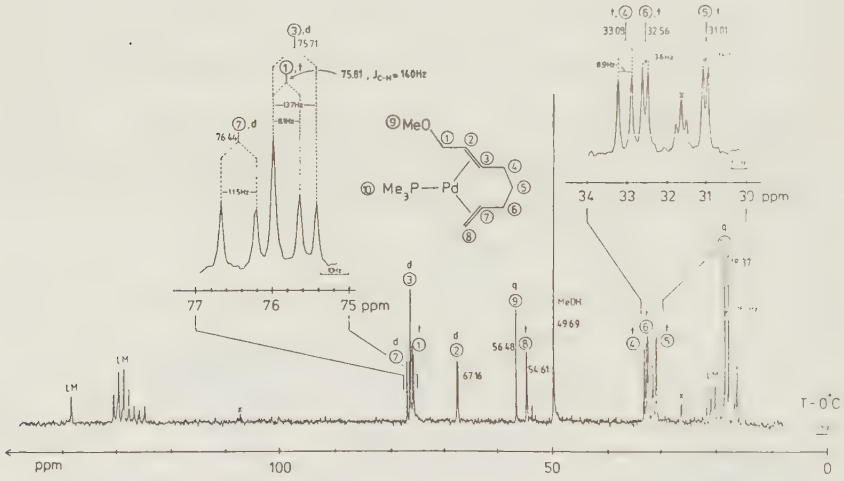


Abb.9: 25.2MHz-^{13}C-$\{^1H\}$-NMR-Spektrum von 13 bei 0°C in d_8-Toluol

Auch hier verbleiben nach Berücksichtigung der Lösungsmittel und der Verunreinigungen (x) zehn Signale. Davon können die Signale des Liganden (10) und einer Methoxygruppe (9) sofort auf Grund der Multiplizitäten und der Kopplungskonstanten zugeordnet werden. Die

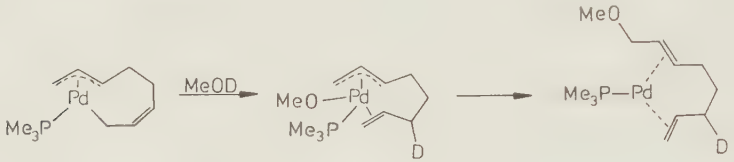
Signalgruppe um 32ppm ist auf Grund der chemischen Verschiebungen und der Multiplizitäten drei Methylenkohlenstoffatomen zuzuordnen. Die Signale bei 54.6ppm und 67.2ppm gehören sowohl der Lage nach als auch auf Grund der C-H-Kopplungskonstanten (156Hz bzw. 152Hz) zu sp^2-Kohlenstoffatomen, wobei das Signal bei 54.6ppm von einem endständigen Kohlenstoffatom (Triplett) stammt.

Die Gruppe von Signalen bei 75ppm besteht aus sechs Linien, von denen zwei zusammenfallen, und entspricht den durch Phosphorkopplung aufgespaltenen Signalen dreier Kohlenstoffatome. Von diesen erscheinen zwei im ´gated-decoupled´-Spektrum als Dublett mit einer C-H-Kopplung von ca 150Hz (sp^2-Kohlenstoffatome) und eins als Triplett mit einer C-H-Kopplung von 140Hz. Dieses Signal ist einer an Sauerstoff gebundenen Methylengruppe zuzuordnen, d.h. daß in dieser Verbindung die Methoxygruppe in die Kohlenstoffkette eingebaut wurde. Damit ergeben sich als Strukturelemente eine endständige und eine mittelständige Doppelbindung - die trans-Konfiguration ergibt sich aus der chemischen Verschiebung von ① und ④ - eine Kette von drei Methylenkohlenstoffatomen und eine CH_2OMe-Gruppierung. Infolgedessen muß 13 die in Abb.9 gezeigte Struktur besitzen, in der das Produkt der Telomerisierung von Butadien mit Methanol, das 1-Methoxy-2,7-Octadien, am Palladium komplexiert ist.

Ein Vergleich des Spektrums mit dem des freien 1-Methoxy-2,7-Octadien zeigt, daß alle Doppelbindungsatome, wie erwartet, einen Komplexierungsshift von ca. -60ppm aufweisen, während die Signale aller anderen Atome um maximal 2.5ppm verschoben sind. Die Kohlenstoffatome ⑦ und ③ zeigen P-C-Kopplungen von 11.5Hz bzw.

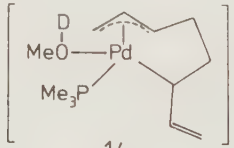
13.0Hz, während (8) und (2) nur eine Kopplung von 3.7Hz bzw. 5.5Hz zeigen. Dies deutet auf den zu erwartenden trigonal planaren Aufbau des Komplexes.

Einen tieferen Einblick in den Reaktionsablauf ergab die Reaktion von 10a mit Deuteromethanol (Gl.2). Man beobachtet ausschließlich Deuterierung der Octadiendiyl-Kette am Kohlenstoff (6) (; an Stel-



(2)

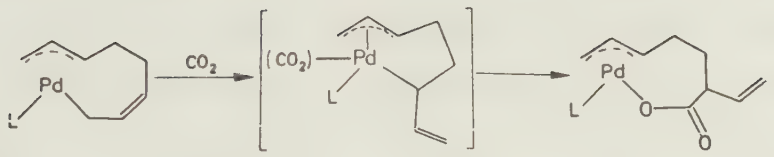
le des Signals (6) im ^{13}C-NMR-Spektrum (Abb.9) erscheint ein 1:1:1-Triplett). Vermutlich reagiert Methanol also nicht direkt mit 10a, sondern es wird unter dem Einfluß des Methanols eine zu 3 analoge Zwischenstufe 14 gebildet, deren Metall-Kohlenstoff-Bindung dann protoniert wird. Zwischenstufen dieser Art wurden auch



14

schon bei Einschiebungsreaktionen von Heteroallenen, wie z.B. CO_2 (Gl.3), in Octadiendiylverbindungen des Nickels und Palladiums postuliert.[22,23]

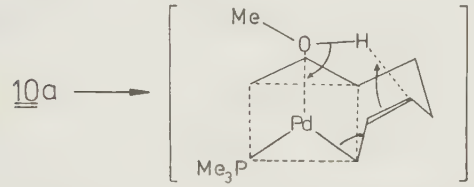
Der Umlagerung von 10a zu 14 geht möglicherweise eine Spaltung der Octadiendiyl-Kette in zwei Butadienmoleküle voraus, die dann zur Kette in 14 abreagieren. Dies steht in Einklang mit der Beobachtung, daß die Octadiendiyl-Kette unter Einwirkung zusätzlicher



(3)

Liganden leicht gespalten wird (s.S.14).

Eine andere Möglichkeit der Bildung von 12, eine synchron ablaufende Umlagerung und Protonierung, ist in Gl.4 dargestellt. Gegen



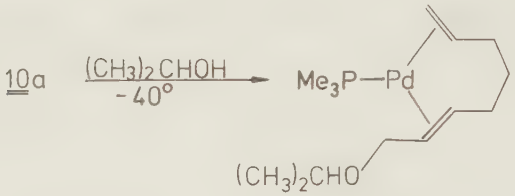
(4)

diesen Vorschlag spricht allerdings die Tatsache, daß eine Umlagerung der Octadiendiyl-Kette mit so verschiedenen Substraten wie CO_2, SO_2, PhNCO und MeOH bewirkt wird.

Der Komplex 13 wurde in Substanz isoliert. Bei Reaktion von 10a in Ether bei -10°C mit einem Überschuß an Methanol und anschließendem Filtrieren bei -30°C über Florisil ergibt sich ein gelbes Öl, daß bei -80°C zu einer Festsubstanz erstarrt. Die (η^2,η^2-Methoxyoctadien)struktur von 13 ist auch aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum deutlich zu ersehen, wobei die Kopplungskonstante der Protonen an der mittelständigen Doppelbindung von 11.2Hz die trans-Stellung der Doppelbindung bestätigt.

Alle Versuche jedoch, den (η^2,η^3-Octadienyl)-Komplex 12 zu isolie-

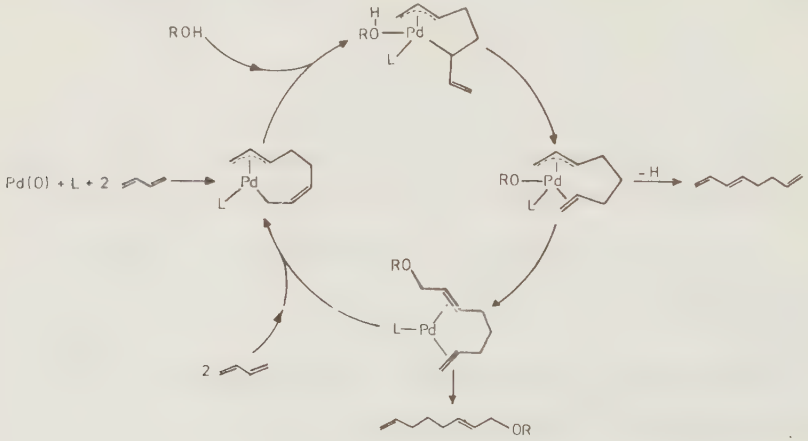
ren, schlugen fehl. In allen Fällen erhielt ich Gemische, in denen entweder noch die Ausgangssubstanz 10a oder schon das Folgeprodukt 13 enthalten war. Ein zu 12 analoger Komplex ließ sich auch nicht mit höheren Alkoholen darstellen: 10a reagiert mit Isopropanol zwar erst bei -40°C, ergibt dann aber den zu 13 analogen Komplex 15 (Gl.5), während tert.-Butanol bis Raumtemperatur überhaupt nicht mit 10a reagiert.



(5)

15

Die oben beschriebenen Reaktionen lassen sich zwanglos übertragen auf den in Schema 8 vorgeschlagenen katalytischen Zyklus für die palladiumkatalysierte Telomerisation von Butadien mit Alkoholen.



Schema 8

Die letzte Stufe in diesem Zyklus konnte ebenfalls nachvollzogen werden. 15(R=Pr^i) reagiert mit Butadien wieder zu der Ausgangsverbindung 10a, wobei das 1-Isopropoxy-2,7-octadien verdrängt wird.

Die Octadiendiylverbindung 10b läßt sich als Katalysator für die Reaktion von Butadien mit Methanol verwenden. Setzt man dabei Deuteromethanol ein, so erhält man ein Gemisch von Verbindungen , die fast ausschließlich in 6-Stellung deuteriert sind (Abb.10). Alle Komponenten konnten durch präparative Gaschromatographie getrennt und spektroskopisch identifiziert werden.

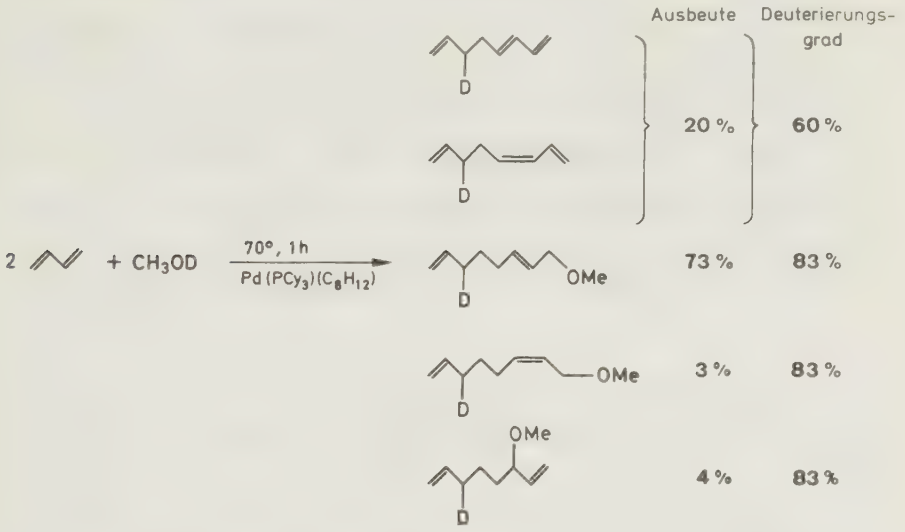
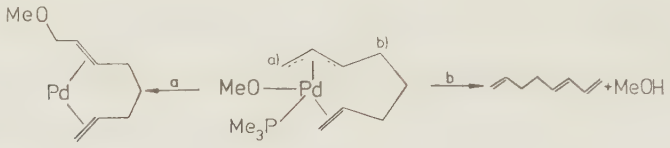


Abb.10: Telomerisation von Butadien mit Deuteromethanol

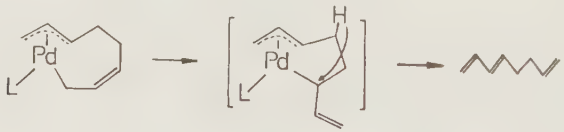
Dies läßt darauf schließen, daß eine gemeinsame Zwischenstufe 12 sowohl bei der Bildung von Octatrien-1,3,7 als auch von 1-Methoxy-2,7-Octadien durchlaufen wird. Demnach besteht eine Konkurrenz zwischen der intramolekularen nucleophilen Substitution

des Methanolates an der Allylgruppe (a), die zu 13 führt, und der Abstraktion eines Protons aus der 4-Stellung (b), die zum Octatrien führt (Gl.6). Einen entscheidenden Einfluß hat dabei an-



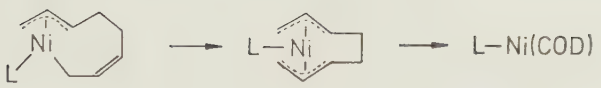
(6)

scheinend die Basizität der Alkoxygruppe: Der Anteil des Octatriens nimmt bei der Telomerisation von primären zu sekundären Alkoholen zu und mit tertiären Alkoholen wird nur Octatrien gebildet.[24] Die Zwischenstufe 12 bietet ferner eine Erklärung für die Beobachtung, daß die Butadientelomerisation in Alkoholen bei niedrigerer Temperatur abläuft als in aprotischen Lösungsmitteln. Die Reaktion mit dem aciden Proton läuft schneller ab als die intramolekulare Wasserstoffübertragung von der 4- auf die 6-Stellung, die in aprotischen Lösungsmitteln zum Octatrien führt (Gl.7). Dieser Schritt ist anscheinend der geschwindigkeitsbestim-



(7)

mende Schritt bei der Butadiendimerisierung an Palladium(0)-Ligand-Komplexen. Bei der nickelkatalysierten Butadiendimerisierung dagegen, die bei niedrigerer Temperatur stattfindet, ist der letzte Schritt der Katalyse stets eine C-C-Verknüpfung unter reduktiver Eliminierung (Gl.8). Das Nebenprodukt 3-Methoxy-1,7-octadien entsteht durch Angriff des Methanolates am Kohlenstoff (3)



(8)

(9)

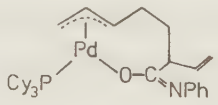
der Allylgruppe. Daß dies nur eine Nebenreaktion ist, steht in Einklang mit der Beobachtung, daß eine nucleophile Substitution vorzugsweise am geringer substituierten Allylkohlenstoff stattfindet.[5a,d] Allerdings wurde bei der Butadientelomerisation mit Essigsäure, bei der neben 1-Acetoxy-2,7-octadien auch 3-Acetoxy-1,7-octadien entsteht, diskutiert, daß sich das Nebenprodukt auch durch palladiumkatalysierte Isomerisierung aus dem Hauptprodukt bildet.[25]

Der unterschiedliche Deuterierungsgrad der Methoxyoctadiene und der Octatriene ist ein Hinweis darauf, daß Octatrien auch auf einem anderen Wege als über 12 gebildet werden kann, und zwar wahrscheinlich direkt aus 10 ohne Mitwirkung des Deuteromethanols.

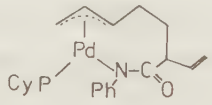
6. Reaktion von $[Pd(\eta^1,\eta^3\text{-}C_8H_{12})(PCy_3)]$ 10b mit Heteroolefinen

Für die katalytische Cooligomerisierung von Butadien mit Heteroolefinen, die zu heterocyclischen Produkten führt (Schema 1) wurde ebenfalls ein $[Pd(\eta^1,\eta^3\text{-}C_8H_{12})(L)]$-Komplex als Zwischenstufe

vorgeschlagen.[26] Die Reaktion von 10a und 10b mit dem Heteroallen CO_2 wurde schon von H.Trinh untersucht (Gl.3).[23] Ich versuchte, die Octadiendiylverbindungen mit Heteroolefinen umzusetzen. Mit Acetaldehyd reagiert 10b bei 0°C zu einem Produkt 16 der Zusammensetzung $[Pd(C_8H_{12})(CH_3CHO)(PCy_3)]$, das jedoch als Gemisch von Isomeren vorliegt, und nicht weiter untersucht wurde (s.Exp.Teil). Mit Phenylisocyanat reagiert 10b schon bei -30°C zu einem gelben Komplex 17, dessen Zusammensetzung andeutet, daß ebenfalls ein Mol des Heteroolefins aufgenommen wurde. Das ^{31}P-NMR-Spektrum weist ein Signal bei 36.7ppm auf und das Ramanspektrum enthält die Banden einer freien Vinylgruppe bei 1635 und 1000cm^{-1}. Das ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum (s.Exp.Teil) zeigt, daß der Komplex eine η^3-Allylstruktur (40.8, 112.4 und 108.0ppm) besitzt und bestätigt die Anwesenheit einer freien Vinylgruppe (144.2 und 111.9ppm). Es ist jedoch nicht eindeutig festzustellen, welche der beiden



17a



17b

Strukturen 17a oder 17b vorliegt, denn beide Isomere unterscheiden sich im IR- bzw. Ramanspektrum kaum und im ^{13}C-NMR-Spektrum nur sehr wenig. Bei der Reaktion der analogen Nickelverbindung 1 mit PhNCO bildete sich bei tiefen Temperaturen die 17a analoge Nickelverbindung, die sich bei Raumtemperatur in die zu 17b analoge umlagert.[22] Für eine solche Umlagerung habe ich jedoch bei der Palladiumverbindung keine Hinweise gefunden.

III. Darstellung und Struktur von Bis[{μ-(η^3-allyl)}-(phosphan)palladium]-Komplexen 9a-c

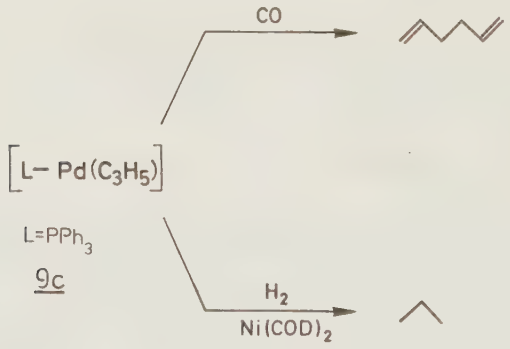
Wie ich schon in Abschnitt II. beschrieben habe, entsteht bei der Umsetzung von [Pd(η^1,η^3-C_3H_5)$_2$(PCy_3)] 8b mit Butadien ein gelber Niederschlag 9b, der weiter zum Octadiendiylpalladium-Komplex 10b reagiert. Es zeigte sich, daß der Zwischenkomplex 9b auch ohne Butadien gebildet wird, wenn eine Lösung von 8b in Toluol auf Raumtemperatur erwärmt wird. Die Elementaranalyse deutet auf eine Zusammensetzung [Pd(C_3H_5)(PCy_3)] , aber wegen seiner Schwerlöslichkeit konnte 9b weder spektroskopisch noch durch eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung charakterisiert werden. Deshalb versuchte ich, analoge Komplexe mit anderen Phosphanen herzustellen.

Auf ähnliche Weise ließ sich das Triphenylphosphanaddukt 9c aus [Pd(η^1,η^3-C_3H_5)$_2$(PPh_3)] herstellen, aber leider erwies sich auch diese Verbindung als fast unlöslich. Im Falle von Trimethylphosphan entdeckte ich durch Zufall, daß [Pd(η^1,η^3-C_3H_5)$_2$(PMe_3)] 8a in Isopren bei Raumtemperatur den gewünschten Komplex 9a ergab (in üblichen Lösungsmitteln wie Ether etc. zersetzte sich 8a). Das ^{13}C-NMR-Spektrum von 9a zeigte zwei Signale (27.6 und 87.1ppm), deren ^{13}C-^{1}H-Kopplungskonstanten und Multiplizitäten (146 bzw. 147Hz;t bzw. d) auf eine η^3-gebundene Allylgruppe deuteten. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte die Signale einer symmetrischen Allylgruppe, die zusätzlich durch Kopplung mit zwei Phosphoratomen aufgespalten waren.

Die Ramanspektren aller drei Verbindungen 9a-c sind bis auf die

Banden der Liganden fast identisch und zeigen die für η^3-Allylgruppen typischen Banden bei 1500, 1380, 1230 und 840cm^{-1}, während die für eine η^1-Allylgruppe typische Bande bei 1630cm^{-1} fehlt. [16]

Wenn man nach erfolgter Reaktion die flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung abkondensiert und gaschromatographisch untersucht, läßt sich zeigen, daß bei der Reaktion von 8b zu 9b eine Allylgruppe in Form von Hexadien-1,5 freigesetzt wird. Chemische Hinweise auf palladiumgebundene Allylgruppen in diesen Komplexen erbrachten Reaktionen von 9c mit Kohlenmonoxid bzw. Wasserstoff: Bei der Reaktion mit CO ließen sich 68% der organischen Reste als Hexadien-1,5 und bei der Reaktion mit Wasserstoff 74% als Propan nachweisen (Schema 9).



Schema 9

Alle diese Befunde sprachen für eine (η^3-Allyl)(phosphan)palladium-Struktur dieser Komplexe, die aber wahrscheinlich nicht monomer vorliegen. Die genaue Struktur dieser Verbindungen konnte

durch eine Röntgenstrukturanalyse von 9c geklärt werden (Abb.11). Einzelheiten der Röntgenstrukturanalyse sind in Abschnitt V.3.,S.67 dargestellt.

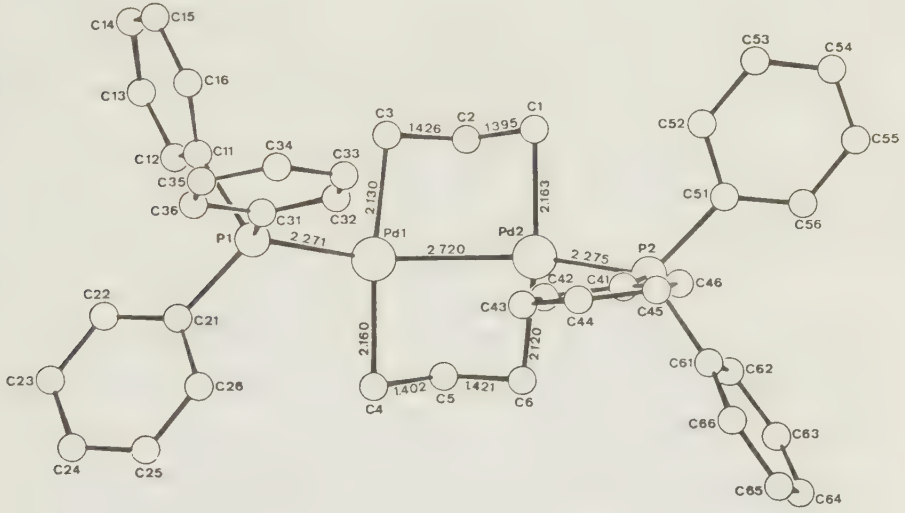
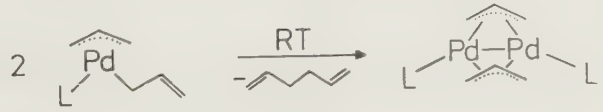


Abb.11: Kristallstruktur von $[Pd(\eta^3\text{-}C_3H_5)(PPh_3)]_2$ 9c

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse zeigen, daß sich bei der Erwärmung von 8a-c auf Raumtemperatur unter Hexadien-1,5-Abspaltung zweikernige Komplexe bilden, bei denen jeweils

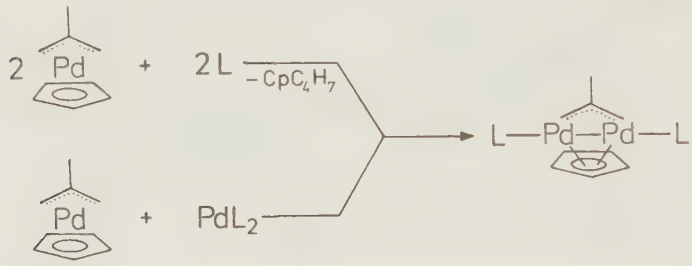


(10)

zwei Phosphanpalladiumeinheiten durch eine Pd-Pd-Bindung und zwei verbrückende η^3-Allylgruppen verknüpft sind (Gl.10). Die Asymmetrie der Allylgruppen in 9c, die bei der Kristallstr

bachtet wurde, ist wahrscheinlich auf Packungskräfte zurückzuführen. In Lösung ist 9c vermutlich ebenso wie 9a symmetrisch.

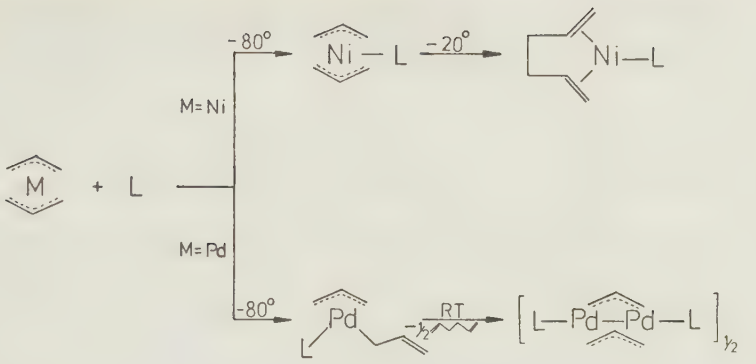
Ähnliche Bis-Palladium-Komplexe wurden auch schon von H.Werner [27] aus $[Pd(\eta^3\text{-}C_4H_7)(\eta^5\text{-}C_5H_5)]$ erhalten (Gl.11). Die



(11)

hier beschriebene Darstellung ist die erste direkte Synthese von zweikernigen Komplexen mit verbrückenden Allylgruppen aus 8. Die Röntgenstruktur von 9c (Abb.11) ist die einzige dieser Verbindungsklasse, bei der die verbrückenden Gruppen nicht fehlgeordnet sind. Bei zweikernigen Komplexen, die verbrückende Cyclopentadienylgruppen enthalten, konnte die Frage der Anordnung des Cyclopentadienylrestes (als η^3- oder η^5-Ligand) auf Grund von Fehlordnungen nie mit letzter Sicherheit geklärt werden.[28]

Einen Vergleich der Reaktionen von $[Ni(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2]$ und $[Pd(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2]$ mit Donorliganden zeigt Schema 10.



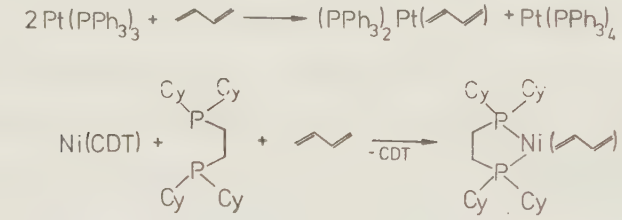
Schema 10

In beiden Fällen findet schon bei -78°C eine Reaktion statt. Bei der Palladiumverbindung wird dabei eine η^3- in eine η^1-Allylgruppe umgelagert, so daß das Palladiumatom die 16-Elektronen-Anordnung beibehält. Die röntgenographische Untersuchung einer Platinverbindung dieses Typs wird in Abschnitt V.5. beschrieben. Das Bis(η^3-allyl)(phosphan)nickel stabilisiert sich oberhalb von -20° C unter reduktiver Eliminierung zum (1,5-Hexadien)(phosphan)nickel [16,22] und erlangt dadurch ebenfalls eine 16-Elektronen-Konfiguration. Im Gegensatz dazu steht die Reaktion der Palladiumverbindungen 8a-c, die sich unter Disproportionierung in die zweikernigen Komplexe 9a-c umlagern.

IV. Darstellung und Charakterisierung von Bis(dialkylphosphino)ethan (butadien)palladium 25

1. Einleitung

Wie schon in Abschnitt I. beschrieben, ist es denkbar, daß ein $[Pd(C_4H_6)(L)_2]$-Komplex bei der 1:1-Addition von Butadien und H-aciden Verbindungen als Zwischenstufe auftritt. Im Gegensatz zu Metall(0)-Butadien-Komplexen des Nickels und Platins (Schema 11)[17b,12] sind meines Wissens noch keine Pd(0)-Butadien-Komplexe bekannt.



Schema 11 Metall(0)-Komplexe von Ni und Pt

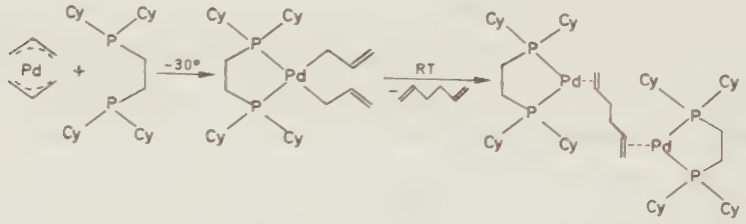
Da die Darstellung von 10a und 10b gezeigt hatte, daß sich Bis(η^3-allyl)palladium als Ausgangssubstanz für Pd(0)-Komplexe eignete, versuchte ich, diesen Komplex auch bei der Darstellung eines Butadienkomplexes einzusetzen. Dazu untersuchte ich zuerst die Reaktion von $[Pd(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2]$ mit zwei Liganden, wobei ich chelatisierende Phosphane als zweizähnige Liganden verwendete.

2. Umsetzung von Bis(η^3-allyl)palladium mit chelatisierenden Phosphanen

Gibt man zu einer etherischen Lösung von Bis(η^3-allyl)palladium bei -30°C eine äquimolare Menge an Bis(dicyclohexylphosphino)ethan (DCPE), so bildet sich innerhalb kurzer Zeit ein weißer Niederschlag der Zusammensetzung [$Pd(C_3H_5)_2$(DCPE)]. Das ^{31}P-NMR-Spektrum dieses Komplexes zeigt bei -30°C ein Signal bei 56.9ppm - beide Phosphoratome sind also chemisch äquivalent. Reaktion mit H_2 bei Raumtemperatur liefert als einziges Produkt Hexan. Diese Befunde lassen sich mit der Struktur eines Hexadienkomplexes erklären. Ein Ramanspektrum bei -45°C zeigt jedoch eine starke Bande bei 1595cm^{-1}, was auf die freie Doppelbindung einer η^1-Allylgruppe hinweist.[16] Diese widersprüchlichen Ergebnisse ließen sich durch eine ^{31}P-NMR-Untersuchung erklären: Zwischen -30°C und Raumtemperatur findet eine Umlagerung statt (δ(-30°C)=56.9; δ(RT)=58.7). Das ^{13}C-NMR-Spektrum bei -30°C zeigt die Signale einer freien Doppelbindung (100.1 und 147.6ppm) und ist daher mit der Struktur eines quadratisch planar aufgebauten [$Pd(\eta^1\text{-}C_3H_5)_2$(DCPE)]-Komplexes 21 zu vereinbaren (Schema 12). Ein ähnlicher Platinkomplex wurde schon 1970 durch Reaktion von [$Pt(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2$] mit überschüssigem Triphenylphosphan dargestellt.[15]

Der Komplex, der bei Raumtemperatur aus 21 entsteht, konnte aus Ether isoliert, auf Grund seiner Schwerlöslichkeit jedoch nicht spektroskopisch charakterisiert werden. Die Elementaranalyse deutet auf die Zusammensetzung [$Pd(C_3H_5)$(DCPE)], und bei Reaktion mit CO bzw. H_2 bilden sich die entsprechenden Mengen Hexadien-1,5 bzw.

Hexan, so daß der Komplex wahrscheinlich die zweikernige Struktur 22 besitzt.



21 22

Schema 12

Ein zu 21 analoger Komplex mit Bis(dimethylphosphino)ethan (DMPE), $[Pd(\eta^1\text{-}C_7H_8)_2(DMPE)]$ 23, wurde auch dargestellt. Dabei konnte die Bis(η^1-allyl)anordnung auch mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden (s.Exp.Teil).

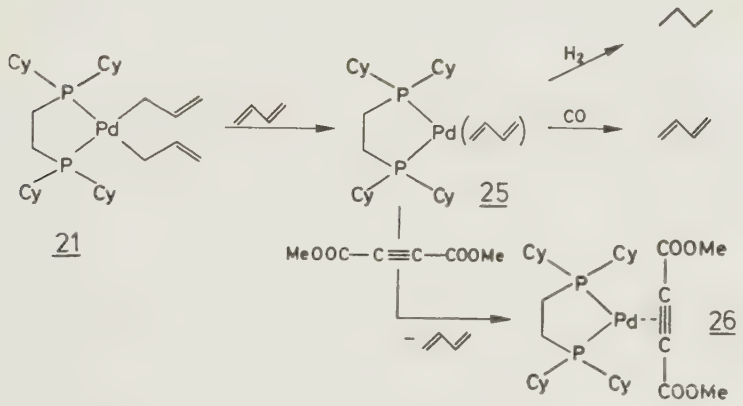
Die Reaktion von DCPE mit Bis(η^3-2-methylallyl)palladium nimmt einen anderen Verlauf: Bei -30°C bildet sich auch ein Niederschlag der Zusammensetzung $[Pd(C_4H_7)_2(DCPE)]$, 24, dessen ^{31}P-NMR-Spektrum jedoch bei -30°C ein breites Signal bei 45.5ppm zeigt, das bei -90°C zu einem AB-System aufspaltet ($\delta(A)$=48.7;$\delta(B)$=43.4;J_{pp}=70Hz). Eine ^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchung gelang auf Grund der geringen Löslichkeit des Komplexes nicht. Hinweise auf die Struktur von 24 ergab jedoch ein ^{1}H-NMR-Spektrum: Der schon im ^{31}P-NMR-Spektrum angedeutete Austausch konnte bei -90°C so verlangsamt werden, daß Signale für 10 verschiedene Protonen identifiziert werden konnten. Auf Grund der Viskosität des Lösungsmittels waren die Signale jedoch breit.

Die Signallagen (s.Exp.Teil) lassen sich aber mit folgender Struktur vereinbaren,

24 24

wobei bei höherer Temperatur ein schneller Austausch zwischen den η^1- und η^3-Allylgruppen stattfindet. Ein ähnliches Verhalten ist bei $[Pd(\eta^1,\eta^3\text{-}C_3H_5)_2(PMe_3)]$ schon beobachtet worden.[16] 24 wäre einer der wenigen bekannten 18-Elektronen-Komplexe des Palladiums.

3. Darstellung und Charakterisierung von $[Pd(C_4H_6)(DCPE)]$ 25

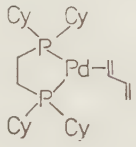


Schema 13

Setzt man 21 bei 0°C mit einem Überschuß von Butadien um, so erhält man in glatter Reaktion einen in Pentan, Toluol und Ether

schwerlöslichen Komplex 25 der Zusammensetzung $[Pd(C_4H_6)(DCPE)]$. Das in 25 gebundene Butadien läßt sich durch Reaktion mit CO freisetzen, während man durch katalytische Hydrierung Butan erhält. Reaktion mit Acetylendicarbonsäuredimethylester führt unter Verdrängung des Butadiens zum Komplex 26 (Schema 13).

Im IR-Spektrum von 25 deutet eine Bande bei $1595cm^{-1}$ auf eine freie Doppelbindung. Damit in Einklang steht das ^{31}P-NMR-Spektrum (siehe Abb.12), das ein AB-System aufweist. Diese Befunde lassen sich mit einem η^2-gebundenen Butadienmolekül gut erklären. Das



^{13}C-NMR-Spektrum bei 20°C zeigt jedoch statt der erwarteten vier nur zwei Signale, die aber verbreitert sind und auf einen Austauschvorgang schließen lassen. Bei -50°C werden die Signale so breit, daß sie nicht mehr zu beobachten sind, und erst bei -102°C gelingt es, für alle vier Kohlenstoffatome des komplexierten Butadiens zwar immer noch breite, aber getrennte Signale zu erhalten.

Im Gegensatz dazu zeigt das ^{31}P-NMR-Spektrum von 30°C bis -100°C immer die vier scharfen Linien eines AB-Systems. Die Phosphoratome tauschen also nicht aus. Eine Erklärung für diese Beobachtungen ergeben die Lagen der vier Signale im ^{13}C-NMR-Spektrum bei -102°C (Abb.12).

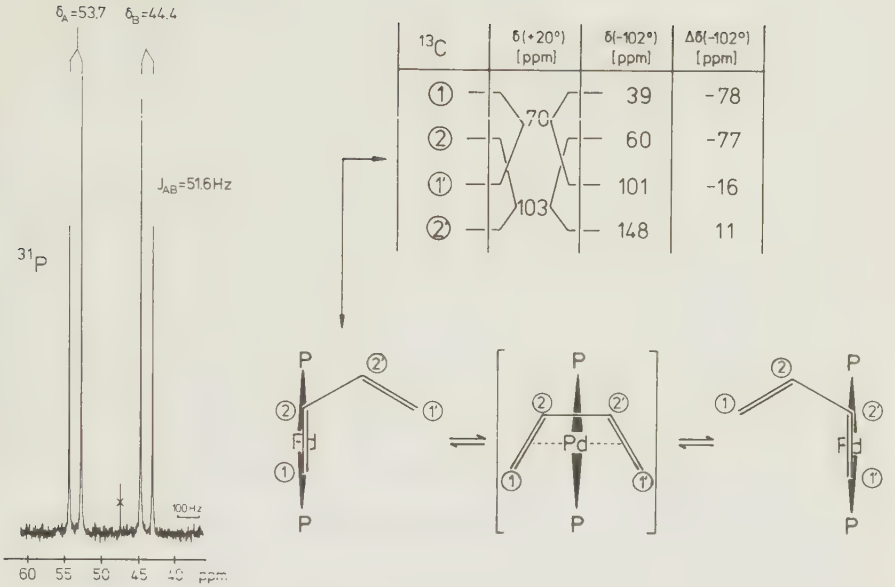
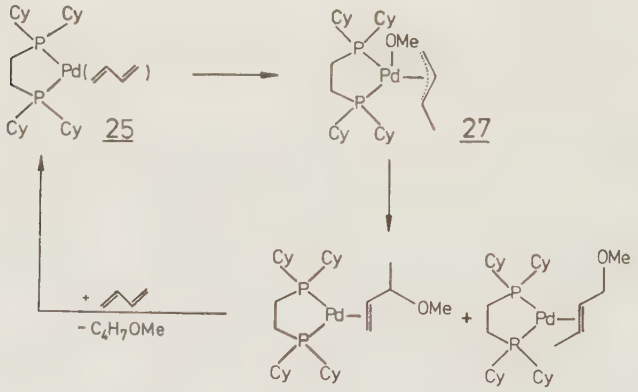


Abb.12: Spektroskopische Untersuchung von 25

Zwei Signale (101.1 und 148.0ppm) sind einer ´freien´ und zwei (60.0 und 39.6ppm) einer komplexierten Doppelbindung zuzuordnen. Die Mittelwerte der Signallagen der endständigen (148+60/2=104ppm) und der mittelständigen (101+40/2=70.5ppm) Kohlenstoffatome ergeben jeweils eines der bei höheren Temperaturen beobachteten Signale, d.h. jeweils die endständigen bzw. die mittelständigen Atome tauschen aus. Diese Befunde stehen in Einklang mit dem in Abb.12 dargestellten Mechanismus, bei dem beide Phosphoratome stets chemisch inäquivalent bleiben und nicht miteinander austauschen. Meines Wissens ist dies das erste Beispiel eines solchen Austausches. Eine Betrachtung der Komplexierungsshifts (Abb.12) zeigt, daß die Signale der komplexierten Doppelbindung um

ungefähr -80ppm und die der freien um -16 bzw. +11ppm gegenüber denen des freien Butadiens verschoben sind. Die ´freie´ Doppelbindung ist vermutlich durch Konjugation mit der komplexgebundenen Doppelbindung polarisiert.

In Anlehnung an den für die 2:1-Addition von Butadien und Methanol aufgestellten Mechanismus (Schema 9) läßt sich für die 1:1-Addition von Butadien und Methanol (Schema 3) ein Zyklus formulieren, bei dem 25 als Zwischenstufe auftritt (Schema 14). Spektroskopische Versuche zur Reaktion von 25 mit Methanol ergaben erste Hinweise auf die Bildung eines η^3-Allylkomplexes analog zu 27 (s.Exp.Teil). Alle Versuche, diese Verbindung analytisch rein zu erhalten, blieben jedoch bis jetzt erfolglos.

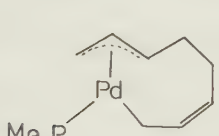


Schema 14

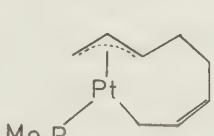
V. Röntgenstrukturanalysen

1. Röntgenstrukturanalyse von (η^1,η^3-2,6-Octadiendiyl)(trimethylphosphan)palladium 10a

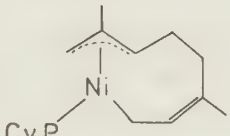
Experimenteller Teil



10a



6



28

Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch Umkristallisieren aus Ether/Butadien (1:1) erhalten. Der Komplex kristallisiert in Form langer, derber Nadeln. Da die Kristalle kurze Zeit luftstabil sind, konnte von einer Nadel ein geeigneter Teil problemlos abgeschnitten werden. Dieser wurde dann in einer Lindemann-Glaskapillare unter Argon eingeschmolzen und auf einem computergesteuerten Diffraktometer [29] sofort von einem gekühlten Stickstoffstrom bei tiefen Temperaturen gehalten. Die Messung der Zelldaten, wie auch der Intensitäten erfolgte bei $100^{\circ}+0.5^{\circ}$K. Die Intensitäten wurden nach der $\Theta/2\Theta$-Methode mit Meßgeschwindigkeiten von 1.3°-10.0° min^{-1} gemessen. Die jeweils gewählte Meßgeschwindigkeit richtete sich nach dem bei einer Vormessung ermittelten Verhältnis von Intensität I zu Standardabweichung $\sigma(I)$. Zur Bestimmung der Standardabweichung wird die Untergrundstrahlung zu beiden Seiten eines Reflexes mit halber Meßzeit festgestellt. Die Nettointensität I eines Reflexes ergibt sich dann nach

$$I=(I_{Peak}-2(I_{Hintergrund,links}+I_{Hintergrund,rechts}))$$

und die zugehörige Standardabweichung der Messung zu

$$\sigma(I)=(I_{Peak}-4(I_{Hintergrund,links}+I_{Hintergrund,rechts}))^{1/2}$$

Die Messung erfolgte mit monochromatischer (Graphit-Monochromator) Molybdänstrahlung (Wellenlänge 0.71069Å). Bei Überschreitung einer Nettointensität von 50000 counts sec^{-1} wurde ein Zr-Schwächungsfilter vor den Detektor geschaltet. Drei Monitorreflexe entlang dreier Kristallachsen wurden alle 90min. gemessen, um sowohl die Stabilität des Kristalls unter dem Einfluß der Röntgenstrahlung, als auch seine Justierung zu verfolgen. Die Intensitätsschwankungen dieser Monitorreflexe blieben während der Messung unter 7%. Es wurden die Intensitäten einer Halbkugel ($0^{o}< \theta <30^{o}$) gemessen. Anschließend wurden genaue Bragg´sche Winkel von 75 starken Reflexen ($5^{o}< \theta <26^{o}$) bestimmt und hieraus über eine Ausgleichsrechnung genaue Zelldaten (Tab.2) bestimmt.

Die Intensitäten von 7599 gemessenen Reflexen wurden nach Korrekturen für Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte zu den Strukturamplituden reduziert. Nach dem Mitteln der mehrfach gemessenen symmetrieverwandten Reflexe verblieben 7353 Reflexe, von denen 6063 dem $I>2\sigma(I)$-Kriterium genügten und als beobachtet bezeichnet wurden. Die Standardabweichung dieser beobachteten Reflexe ergab sich nach

$$\sigma(|F_o|)=(\sigma^2(I)+(0.04I)^2)^{1/2}/2|F_o|$$

Die Daten wurden gemäß orthorhombischer Symmetrie gemittelt und systematische Auslöschungen entfernt. Es ergaben sich schließlich 1941 Reflexe (184 nicht beobachtet), die für die Lösung sowie die Verfeinerung der Struktur benutzt wurden. Der R-Wert der Mittelung $R=\Sigma(I-<I>)/\Sigma I$ betrug 0.014.

Tabelle 2: Kristalldaten von 10a

Formel	$PdPC_{11}H_{21}$
Molmasse	$290.69 gmol^{-1}$
Kristallsystem	orthorhombisch
Kristallgröße	$0.33*0.29*0.12 mm^3$
a	16.024(3)Å
b	8.980(1)Å
c	8.838(2)Å
V	$1271.7 Å^3$
Z	4
d_{calc}	$1.516 gml^{-1}$
μ	$15.2 cm^{-1}$
$\lambda(Mo,K_\alpha)$	0.71069Å
Raumgruppe	Pnma oder $Pna2_1$
Auslöschungen	hk0,h=2n;0kl,k+l=2n;h00,h=2n; 0k0,k=2n;00l,l=2n
Anz.der Reflexe	1941, davon 1757 beobachtet

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die systematischen Auslöschungen der Intensitätsdaten ließen die Raumgruppen Pnma und Pna2 zu. Beide Raumgruppen unterscheiden sich nur durch ein Symmetriezentrum am Ursprung. Eine Intensitätsstatistik [30] sprach für die zentrosymmetrische Raumgruppe Pnma. Bei Schweratomstrukturen kann jedoch eine zentrische Anordnung der Schweratome die Statistik verfälschen.[31] Da die Punktgruppenzahl der Raumgruppe Pnma acht beträgt, sich aber nach der berechneten Dichte nur vier Moleküle in der Einheitszelle be-

finden, muß als Folge das Molekül in der zentrischen Raumgruppe eine spezielle Lage einnehmen. Da das Molekül selbst kein Symmetrieelement besitzen kann, müßte als Konsequenz in Pnma Fehlordnung angenommen werden. Die Lösung der Struktur erfolgte daher in der Raumgruppe $Pna2_1$.

Aus einer geschärften Pattersonfunktion ließ sich die Palladiumposition ableiten. Eine anschließende Fourierrechnung ergab die Position des Phosphoratoms, bei weiteren Fourierrechnungen wurden alle Kohlenstoffatome lokalisiert. Die Atomparameter wurden danach verfeinert, wobei Pd und P anisotrop und alle Kohlenstoffatome isotrop gehalten wurden. Dabei wurde in 'full-matrix-least-squares-Techniken [32] die Funktion $\Sigma w \Delta^2$ mit $\Delta = |F_o| - |F_c|$ und $w=1/(\sigma(|F_o|))^2$ minimalisiert. Für alle Atome außer Wasserstoff [33] verwendete ich dabei relativistische Hartree-Fock-Atomformfaktoren.[34] Reelle und imaginäre Komponenten der anomalen Atomformfaktoren für Pd und P wurden in der Strukturfaktorrechnung berücksichtigt.[35]

Der R-Wert ($R=\Sigma\Delta/\Sigma|F_o|$; $R_w=\Sigma w\Delta^2/\Sigma w|F_o|^2$) nach isotroper Verfeinerung der Kohlenstoffatome betrug 0.10. In einer anschließenden Differenzfourierrechnung fanden sich allerdings größere Restelektronendichten (bis zu $5e\text{Å}^{-3}$), die auf eine Fehlordnung des Moleküls deuteten. Dies trat besonders deutlich bei der η^3-Allylgruppe auf, bei der alle drei Kohlenstoffatome fehlgeordnet erschienen, und zwar in der Art, daß die zusätzlichen Lagen durch Spiegelung der Allylgruppe an der Koordinationsebene des Palladiums entstanden. Auch das Kohlenstoffatom 6 der Octadiendiyl-Kette schien fehlgeordnet.

Kohlenstoffatome wurden mit halben Besetzungszahlen in die Verfeinerung aufgenommen und isotrop gehalten (R=0.064). Bei der nun folgenden anisotropen Verfeinerung der restlichen Atome sank zwar der R-Wert auf 0.044, jedoch ergaben sich anomale thermische Schwingungen und Molekülgeometrien. Zudem erschienen Restelektronendichten bis zu $5e\mathring{A}^{-3}$.

Für die Art der Fehlordnung gab es mehrere Deutungsmöglichkeiten.

a) Es konnten verschiedene Konformationen der Octadiendiyl-Kette vorliegen.

b) Es konnte sich um einen Fall von 'enantiomeric-disorder'[36] handeln, d.h. daß verschiedene Enantiomere äquivalente Gitterplätze einnehmen.

Die Ergebnisse der Verfeinerungen sprachen für den zweiten Fall. Dieser ließe sich aber auch mit der Raumgruppe Pnma in Einklang bringen, wobei Pd und P spezielle Lagen auf einer Spiegelebene belegen und die Octadiendiyl-Kette um diese Spiegelebene fehlgeordnet ist. In dieser Raumgruppe sind dann Paare fehlgeordneter Atome nicht mehr unabhängig, wie in $Pna2_1$, sondern ihre Parameter sind über die kristallographisch bedingte Spiegelebene miteinander verknüpft.

Die Koordinaten des Palladiumatoms wurden den Bedingungen der Raumgruppe Pnma entsprechend transformiert, so daß das Palladiumatom auf einer Spiegelebene liegt. Eine Fouriersynthese ergab sofort die Lagen des Phosphoratoms und zweier Methylkohlenstoffato-

me. Durch weitere Fouriersynthesen konnten schließlich alle fehlgeordneten Atome lokalisiert werden.

Nach anisotroper Verfeinerung der Schweratome und isotroper Verfeinerung der Kohlenstoffatome - alle Atome mit halber Besetzung - betrug der R-Wert 0.061. Anschließend wurden auch die Kohlenstoffatome anisotrop verfeinert. Um zu verhindern, daß sehr nahe beieinanderliegende (fehlgeordnete) Atome hohe Korrelationen ergaben, wurden neben starker Dämpfung der shifts jeweils Koordinaten bzw. Temperaturfaktoren fixiert. Der R-Wert der anisotropen Verfeinerung sank auf 0.044. In einer anschließenden Differenzfourierrechnung gelang es, einige wenige Peaks mit Wasserstoffpositionen in Einklang zu bringen. Daher wurden alle Wasserstoffpositionen berechnet (sp^2,sp^3-Atome, d(C-H)=0.95Å) und mit isotropen Temperaturfaktoren (U=0.07) in die Strukturfaktorrechnung mit aufgenommen. Bei den abschließenden Cyclen betrug das Verhältnis shift/Standardabweichung angenähert eins, der abschließende R-Wert belief sich auf 0.038 (R_w=0.041). Eine Differenzfouriersynthese ergab außer einigen Maxima in der Nähe des Palladiums und des Phosphors keine Maxima mit höherer Restelektronendichte als $0.5 e Å^{-1}$.

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die endgültigen Atomkoordinaten sind in Tab.3 zusammengefaßt; Tab.4 enthält zugehörige Temperaturfaktoren. Einige abgeleitete Größen wie Abstände, Winkel und Torsionswinkel befinden sich in Tab.5 bis 8.

Tabelle 3: Atomkoordinaten (*10000)
(Standardabweichung in Klammern)

Atom	X	Y	Z
Pd	-593 (1)	2500 (0)	200 (1)
P	-1842 (1)	2500 (0)	1360 (1)
C1	306 (2)	2170 (6)	2062 (5)
C2	677 (2)	1916 (9)	671 (7)
C3	742 (2)	2897 (8)	-538 (6)
C4	1078 (2)	2722 (6)	-2052 (5)
C5	556 (3)	2939 (7)	-3450 (6)
C6	-159 (5)	1937 (8)	-3672 (6)
C7	-900 (4)	2092 (10)	-2937 (6)
C8	-1131 (3)	3227 (8)	-1887 (7)
C11	-2530 (3)	1002 (7)	590 (7)
C12	-1866 (3)	2079 (7)	3370 (6)
C13	-2490 (5)	4102 (12)	1264 (11)

Tabelle 4: Thermische Parameter (*1000)

Atom	$U_{1,1}$	$U_{2,2}$	$U_{3,3}$	$U_{1,2}$	$U_{1,3}$	$U_{2,3}$
Pd	22.	39.	37.	0.	0.	0.
P	26.	38.	55.	0.	6.	0.
C1	35.	65.	36.	-6.	-8.	-3.
C2	21.	113.	47.	12.	-10.	-19.
C3	29.	83.	46.	-4.	2.	-16.
C4	45.	36.	47.	-2.	9.	6.
C5	62.	62.	44.	2.	15.	5.
C6	95.	96.	30.	-29.	-3.	-5.
C7	69.	116.	42.	-37.	-21.	8.
C8	39.	84.	66.	-3.	-7.	41.
C11	34.	36.	67.	-3.	-5.	3.
C12	52.	66.	56.	-2.	14.	-4.
C13	47.	88.	114.	16.	18.	20.

Trotz Fehlordnung des Kohlenstoffgerüsts sind Konfiguration wie auch Konformation der Verbindung - wie aus Abb.13 ersichtlich - eindeutig zu erkennen. Die η^3-Allylgruppe ist in der syn-Position substituiert; die starre Einheit C5-C6=C7-C8 weist zu der Seite des Moleküls, zu der auch der in meso-Stellung befindliche Wasserstoff zeigt. Diese Ergebnisse stimmen mit denen der ^{1}H-NMR-Messungen (siehe S.11) überein.

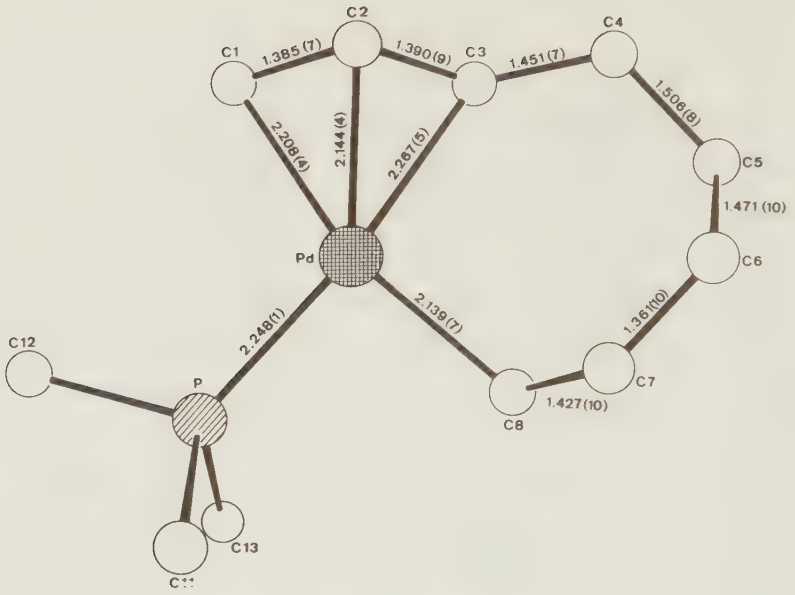


Abb.13: Kristallstruktur von 10a

Damit ist die Struktur der Palladiumverbindung in allen wesentlichen Merkmalen mit der der ähnlich gebauten Nickelverbindung 28 identisch,[37] bei der allerdings keine Fehlordnung von Enantiomerenpaaren beobachtet wurde. Die Struktur der analogen Platinverbindung 6 ist ebenfalls identisch mit der hier gefundenen Struktur, da ein Vergleich der Zelldaten wie auch der Raumgruppe zeigt (siehe Tab.9), daß beide Verbindungen isomorph sind.[10]

Tabelle 5: Bindungslängen [Å]
(Standardabweichung in Klammern)

Pd - P	2.248(1)
Pd - C1	2.208(4)
Pd - C2	2.144(4)
Pd - C3	2.267(5)
Pd - C8	2.139(7)
P - C11	1.868(6)
P - C12	1.817(6)
p - C13	1.778(10)
C1 - C2	1.385(7)
C2 - C3	1.390(9)
C3 - C4	1.451(7)
C4 - C5	1.506(8)
C5 - C6	1.471(10)
C6 - C7	1.361(10)
C7 - C8	1.427(10)

Tabelle 6: Abstände der fehlgeordneten Atome [Å]
(Standardabweichung in Klammern)

C1 - C1´	0.592(9)
C2 - C2´	1.048(12)
C3 - C3´	0.714(10)
C4 - C4´	0.400(8)
C5 - C5´	0.789(10)
C6 - C6´	1.011(11)
C7 - C7´	0.733(13)
C8 - C8´	1.307(11)

Tabelle 7: Bindungswinkel [°]
(Standardabweichung in Klammern)

P	- Pd -	C1	104.0(1)	C12	- P -	C13	101.7(4)
P	- Pd -	C2	139.2(2)	C13	- P -	C11	102.7(4)
P	- Pd -	C3	166.4(2)	Pd	- C1 -	C2	68.9(3)
P	- Pd -	C8	92.0(2)	C1	- C2 -	C3	127.7(6)
C1	- Pd -	C2	37.1(2)	Pd	- C2 -	C1	74.0(3)
C1	- Pd -	C3	67.6(2)	Pd	- C2 -	C3	76.5(3)
C1	- Pd -	C8	161.3(2)	C2	- C3 -	C4	132.0(6)
C2	- Pd -	C3	36.6(2)	Pd	- C3 -	C2	66.9(3)
C2	- Pd -	C8	128.7(2)	Pd	- C3 -	C4	126.9(3)
C3	- Pd -	C8	94.8(2)	C3	- C4 -	C5	122.4(4)
Pd	- P -	C11	111.1(2)	C4	- C5 -	C6	117.6(5)
Pd	- P -	C12	117.7(2)	C5	- C6 -	C7	123.7(6)
Pd	- P -	C13	119.9(3)	C6	- C7 -	C8	127.5(7)
C11	- P -	C12	101.2(3)	C7	- C8 -	Pd	103.8(5)

Tabelle 8: Torsionswinkel [°]

C1 - C2 - C3 - C4	-176.4
C2 - C3 - C4 - C5	119.5
C3 - C4 - C5 - C6	-62.4
C4 - C5 - C6 = C7	79.1
C5 - C6 = C7 - C8	1.3
C6 = C7 - C8 - Pd	-81.1

Bei der Pt-Verbindung macht die Fehlordnung exakte Aussagen jedoch unmöglich. Dabei werden alle Atome bis auf C_2 und C_8 auf der Spiegelebene lokalisiert. Diese Atome liegen auch im vorliegenden Fall der Pd-Verbindung am weitesten von der Spiegelebene entfernt (siehe Tab.6). Somit sind beide Anordnungen der Octadiendiyl-Kette identisch.

Tabelle 9: Vergleich der Kristalldaten von 10a und 6 (L=PMe_3)

	$PdPC_{11}H_{21}$	$PtPC_{11}H_{21}$
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma	Pnam
a	16.024Å	15.979Å
b	8.980Å	9.017Å
c	8.838Å	8.992Å
Z	4	4

Infolge der beschriebenen Fehlordnung erscheint es nicht angebracht, Details der Struktur zu diskutieren. Es wäre zum Beispiel sehr interessant gewesen, festzustellen, ob sich die leichte Rückspaltung der Octadiendiyl-Kette in Butadien, die bei Verdrängungsreaktionen beobachtet wurde (siehe S.14), schon in einer Aufweitung der Bindung C4-C5 andeutet. Zwar ist diese Bindung mit 1.506Å tatsächlich die längste in der Octadiendiyl-Kette, absolut gesehen ist dieser Wert aber für eine sp^3-sp^3-Bindung eher zu niedrig.

Es wird jedoch deutlich, daß das Palladiumatom von der η^3-Allylgruppe, dem η^1-gebundenen Kohlenstoff und dem Phosphoratom annähernd quadratisch planar umgeben ist. Vier Ligandatome bilden hierbei eine Ebene, wobei die größte Abweichung von dieser Ebene 0.03Å beträgt. Das Palladiumatom liegt im Abstand von 0.18Å ober-

halb dieser Ebene. Der Winkel zwischen dieser Koordinationsebene und der Ebene der η^3-Allylgruppe beträgt 115° und liegt damit in dem Bereich, der für quadratisch planar koordinierte η^3-Allyl-Pd-Komplexe sowohl theoretisch berechnet als auch experimentell gefunden wurde.[38]

Die η^3-Allylgruppe ist leicht asymmetrisch am Palladium koordiniert. Dies macht sich jedoch nur in den Pd-C-Bindungen und nicht in den entsprechenden C-C-Bindungen bemerkbar, die innerhalb der Meßgenauigkeit gleich sind (siehe Tab.5 bzw. Abb.13).

Abb.14 zeigt eine Projektion der Zelle entlang a mitsamt den Symmetrieelementen der Raumgruppe. Hieraus wird auch die Ursache der Fehlordnung ersichtlich: Das Molekül hat die äußere Gestalt einer flachen Scheibe, sodaß sich verschiedene Enantiomere auf demselben Gitterplatz nicht wesentlich durch ihren Platzbedarf unterscheiden. Wie die isomorphe Struktur der Platinverbindung zeigt, ist dieser Effekt vom Metall unabhängig. Eine Möglichkeit, die Fehlordnung zu umgehen, zeigt die geordnete Struktur der Nickelverbindung 28, bei der die flache Form des Moleküls sowohl durch Substitution an der Allylgruppe als auch durch Verwendung eines sperrigen Phosphans aufgehoben wird.

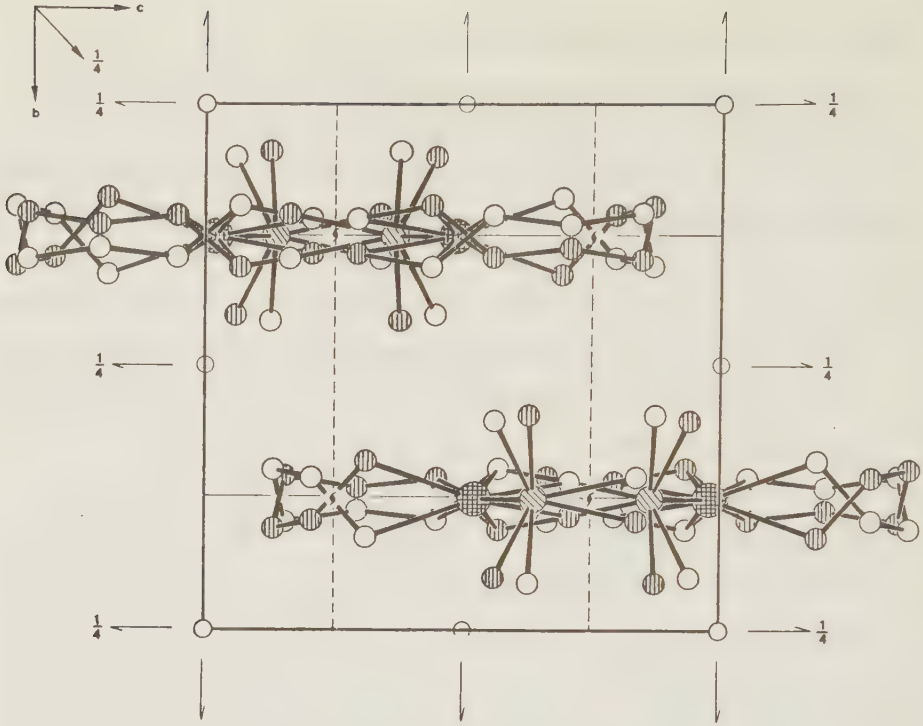


Abb.14: Packungsdiagramm von 10a

2. Röntgenstrukturanalyse von Tetra-μ_3-carbonyl-tri-μ-carbonyl-hepta(trimethylphosphan)-heptapalladium 11

Experimenteller Teil

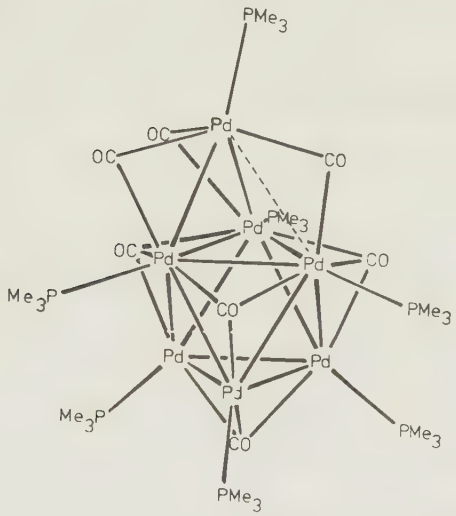


Abb.15: Struktur von 11

Kristalle von 11, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten durch Umkristallisation aus siedendem Benzol erhalten werden. Bei Raumtemperatur wurden die Intensitäten einer Halbkugel (5100 Reflexe) gemessen, von denen nach der Datenreduktion [39] 4225 als beobachtet eingestuft und zur Lösung und Verfeinerung der Struktur benutzt wurden.[40]

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die Kristalldaten der Verbindung zeigt Tab.10. Da keine systematischen Auslöschungen vorlagen, wurde, ausgehend von den Zelldaten, eine rhomboedrische Zelle angenommen. Diese Annahme wurde durch eine trikline Pattersonsynthese bestätigt, in der jeweils drei äquivalente Peaks rhomboedrischer Symmetrie gehorchten.

Tabelle 10: Kristalldaten von 11

Formel	$Pd_7P_7C_{28}H_{63}O_7$
Molmasse	$1470.91 gmol^{-1}$
Kristallsystem	rhomboedrisch
Kristallgröße	$0.55*0.22*0.40 mm^3$
a	$11.098(2) Å$
α	$103.94(1)^o$
V	$1221.0 Å^3$
Z	1
d_{calc}	$2.008 gml^{-1}$
μ	$27.42 cm^{-1}$
$\lambda(Mo,K_\alpha)$	$0.71069 Å$
Raumgruppe	R3, $R\bar{3}$, R3m, $R\bar{3}2/m$
Auslöschungen	keine
Anz.der Reflexe	5100 gemessen, davon 4225 beobachtet
	1511 beobachtete Reflexe in der
	Verfeinerung

Aus der Pattersonfunktion ließ sich als Grundstruktur ein Oktaeder von Palladiumatomen, in dessen Zentrum der Ursprung der Ele-

mentarzelle lag, ableiten. Dabei befanden sich alle Palladiumatome auf Bindungsabstand zu vier benachbarten Pd-Atomen. Außerdem belegten alle Palladiumatome spezielle Lagen auf einer Spiegelebene, da jeweils zwei der drei Koordinaten identisch waren (allgemeine Lage xyz ; Spiegelebene xxz). Da sich nur ein Oktaeder von Palladiumatomen in der Zelle befand, mußte dieses die höchste kristallographisch erlaubte Symmetrie der Raumgruppe besitzen. Die Symmetrie des Oktaeders war D_{3d}, mindestens aber C_{3v}. Als mögliche Raumgruppen kamen daher nur $R\bar{3}2/m$ oder R3m in Frage. Beide Raumgruppen unterscheiden sich lediglich durch ein Inversionszentrum am Ursprung der Elementarzelle. Da das gefundene Oktaeder Zentrosymmetrie besaß, wurde zuerst $R\bar{3}2/m$ angenommen. Die endgültige Zuordnung konnte an Hand der Verfeinerung getroffen werden.

Eine Fourierrechnung mit den Positionen der Palladiumatome ergab sofort die Lage des zu jedem Palladiumatom gehörigen Phosphoratoms. Weitere Fourierrechnungen ergaben die Positionen von sechs CO-Gruppen auf den sechs Flächen des Oktaeders, die nicht von der C_3-Achse geschnitten werden, sowie die Lagen aller Methylkohlenstoffatome. Bei der Verfeinerung [41] der Struktur ergaben sich jedoch für alle Atome außer den Palladiumatomen außergewöhnliche thermische Schwingungsparameter, und der R-Wert sank nicht unter 0.22. Außerdem zeigten sich noch beträchtliche Restelektronendichten.

Das stärkste Restelektronenmaximum lag auf der C_3-Achse in Bindungsabstand zu den benachbarten Palladiumatomen. Wurde an dieser Stelle jedoch ein neues Palladiumatom eingeführt, so erhöhte sich

der R-Wert und dieses Atom bekam ungewöhnlich hohe Temperaturfaktoren. Weitere Maxima auf der C_3-Achse konnten als zugehörige Phosphoratome interpretiert werden, jedoch lagen diese so, daß nichtbindende Abstände von 2Å angenommen werden mußten.

Aus diesem Grund wählte ich die azentrische Raumgruppe R3m zur weiteren Verfeinerung der Struktur. Ausgehend von dem Grundgerüst des Oktaeders wurde jetzt eine Fourierrechnung durchgeführt, die zwar auch Peaks auf der C_3-Achse zeigte, die aber nicht mehr zentrosymmetrisch verteilt waren. Es wurde deshalb nur an einer Seite des Oktaeders ein zusätzliches Palladiumatom auf der C_3-Achse eingeführt und diese Struktur verfeinert. Der R-Wert sank nunmehr unter 0.20, das siebte Palladiumatom zeigte aber noch ungewöhnliche Temperaturparameter. Auch fanden sich in seiner Nähe immer noch größere Restelektronendichten. Dies legte die Vermutung nahe, daß das siebte Palladiumatom um die C_3-Achse fehlgeordnet und der Fourierpeak auf der C_3-Achse nur ein Artefakt der fehlgeordneten Atome war. Deshalb wurden an Stelle des einen Atoms auf der C_3-Achse drei Atome mit der Besetzung von einem Drittel im Abstand von ca. 0.35Å von der C_3-Achse eingeführt. Bei der anschließenden Verfeinerung sank der R-Wert auf 0.14 und die fehlgeordneten Atome zeigten normale thermische Schwingungen. Durch mehrere Fourierrechnungen konnten alle Phosphoratome, vier auf Oktaederflächen sitzende CO-Gruppen und alle Methylkohlenstoffatome lokalisiert werden. Dabei befinden sich alle Atome bis auf die Methylkohlenstoffatome, die dem fehlgeordneten Palladiumatom benachbart sind, auf speziellen Positionen. Die nicht auf speziellen Positionen liegenden Methylkohlenstoffatome sind um eine Spiegelebene fehlgeordnet.

Die bisher gefundenen Atome wurden isotrop verfeinert und eine Differenzfouriersynthese berechnet. Einige Peaks konnten dabei als CO-Fragmente, die die Pd-Pd-Bindungen zwischen dem zusätzlichen Palladiumatom Pd3 und den benachbarten Palladiumatomen Pd2 verbrückten, interpretiert werden, aber auf Grund der Fehlordnung von Pd3 waren auch diese Atome fehlgeordnet. Sie konnten daher nicht mit in die Verfeinerung aufgenommen werden. Die Fehlordnung von Pd3 machte sich auch durch erhöhte thermische Schwingung am Phosphoratom P2 bemerkbar.

Es wurden daher keine neuen Atome in die Verfeinerung aufgenommen, sondern alle Atome bis auf die fehlgeordneten Kohlenstoffatome anisotrop verfeinert. Der abschließende R-Wert betrug 0.066.

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die endgültigen Atomparameter können Tab.11 bzw. 12 entnommen werden. Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tab.13 bzw. 14 enthalten.

Das Molekül (siehe Abb.15,16) besteht aus einem Cluster von sieben Palladiumatomen. Diese sind so angeordnet, daß auf einer Fläche eines Oktaeders ein zusätzliches Palladiumatom sitzt. Auf Grund der Fehlordnung des auf der Oktaederfläche befindlichen Palladiumatoms besitzt das Molekül im Kristallgitter C_{3v}-Symmetrie, ein isoliertes Molekül hat nur C_s-Symmetrie. Dabei macht sich die Abweichung von der C_{3v}-Symmetrie nur im fehlgeordneten Teil des Clusters bemerkbar, das Oktaeder besitzt fast exakt D_{3d}-Symmetrie.

Tabelle 11: Atomkoordinaten (*10000) und Besetzungszahlen (Standardabweichung in Klammern)

Atom	X	Y	Z	BZ
Pd1	-1352 (15)	-1352 (15)	230 (2)	0.500
Pd2	1366 (15)	-228 (2)	1366 (15)	0.500
Pd3	2356 (16)	2356 (16)	2871 (4)	0.167
P1	-3001 (16)	-3001 (16)	257 (7)	0.500
P2	-2077 (8)	1790 (17)	1790 (17)	0.500
P3	4133 (19)	4133 (19)	4133 (19)	0.167
O1	-2626 (21)	-2626 (21)	-2626 (21)	0.167
O2	-394 (19)	-394 (19)	3253 (13)	0.500
C1	-1856 (21)	-1856 (21)	-1856 (21)	0.167
C2	-322 (20)	-322 (20)	2260 (16)	0.500
C11	-4632 (15)	-3161 (15)	-668 (15)	1.000
C12	-3160 (20)	-3160 (20)	1893 (18)	0.500
C21	-2079 (18)	2110 (18)	3570 (18)	0.500
C22	-2648 (19)	2957 (19)	1109 (19)	0.500
C23	-3553 (18)	414 (19)	1207 (18)	0.500
C31	4409 (21)	4409 (21)	5965 (18)	0.500

An jedes Palladiumatom ist eine Trimethylphosphaneinheit gebunden, und vier CO-Gruppen besetzen Oktaederflächen. Drei weitere CO-Gruppen verbrücken wahrscheinlich die drei freien Pd-Pd-Bindungen im tetraedrischen Teil des Clusters, konnten aber auf Grund der Fehlordnung zwar lokalisiert, jedoch nicht mit verfeinert werden.

Tabelle 12: Thermische Parameter (*1000)

Atom	$U_{1,1}$	$U_{2,2}$	$U_{3,3}$	$U_{1,2}$	$U_{1,3}$	$U_{2,3}$
Pd1	55.	55.	55.	-2.	7.	7.
Pd2	58.	48.	57.	5.	5.	5.
Pd3	49.	49.	51.	9.	-4.	-4.
P1	83.	83.	81.	13.	31.	31.
P2	109.	94.	94.	45.	45.	15.
P3	61.	61.	61.	13.	13.	13.
O1	111.	111.	111.	28.	28.	28.
O2	84.	84.	70.	21.	23.	23.
C1	62.	62.	62.	16.	16.	16.
C2	69.	69.	69.	29.	21.	21.
C11	87.	98.	91.	11.	23.	28.
C12	101.	101.	90.	9.	27.	27.
C21	74.	0.	0.	0.	0.	0.
C22	85.	0.	0.	0.	0.	0.
C23	86.	0.	0.	0.	0.	0.
C31	115.	115.	105.	15.	30.	30.

Die Pd-Pd-Bindungslängen im Oktaeder sind im Rahmen der Meßgenauigkeit fast gleich, und der mittlere Wert von 2.79Å liegt nur wenig höher als der Pd-Pd-Abstand in metallischem Palladium (2.745Å).[42] Im tetraedrischen Teil der Struktur lassen sich deutlich zwei Abstände unterscheiden, eine Pd-Pd-Bindung von 2.74Å und ein Pd-Pd-Abstand von 3.14Å. Die auf Grund der Fehlordnung auftretenden Ungenauigkeiten lassen eine Diskussion der übrigen Abstände nicht sinnvoll erscheinen.

Tabelle 13: Bindungslängen [Å]
(Standardabweichung in Klammern)

Pd1 - Pd1	2.77(1)
Pd1 - Pd2	2.80(1)
Pd2 - Pd2	2.79(5)
Pd2 - Pd3	2.74(1)
Pd2...Pd3	3.17(1)
Pd1 - P1	2.27(3)
Pd2 - P2	2.34(1)
Pd3 - P3	2.28(2)
Pd1 - C1	2.14(2)
Pd1 - C2	2.14(2)
Pd2 - C2	2.32(2)
C1 - O1	1.07(3)
C2 - O2	1.14(2)

Während das Oktaeder, wie erwähnt, fast exakt D_{3d}-Symmetrie besitzt, gehorchen die Liganden nicht dieser Symmetrie. Der Winkel Pd2-Pd1-P1 z.B. ist mit 139.2° um 42° größer als der entsprechende Winkel an Pd_2 .Dies ist mit ein Hinweis dafür, daß die Bindungen von Pd_3 zu den benachbarten Pd_2 mit CO-Gruppen verbrückt sind, durch deren Platzbedarf der Winkel Pd_1-Pd_2-P_2 auf 92° gestaucht wird.

Tabelle 14: Bindungswinkel [°]
(Standardabweichung in Klammern)

Pd1 - Pd1 - Pd1	60.0(0)	Pd3...Pd2 - Pd2	69.9(3)
Pd2 - Pd1 - Pd1	60.4(3)	P2 - Pd2 - Pd2	148.1(4)
Pd2 - Pd1 - Pd1	90.2(4)	C2 - Pd2 - Pd2	111.9(5)
P1 - Pd1 - Pd1	130.3(3)	Pd1 - Pd2 - Pd1	59.2(3)
C1 - Pd1 - Pd1	49.8(7)	Pd3 - Pd2 - Pd1	129.7(4)
C2 - Pd1 - Pd1	114.1(7)	Pd3 - Pd2 - Pd1	118.5(3)
Pd2 - Pd1 - Pd2	60.4(3)	Pd3...Pd2 - Pd1	114.3(3)
P1 - Pd1 - Pd2	139.2(3)	P2 - Pd2 - Pd1	97.0(5)
C1 - Pd1 - Pd2	109.6(7)	C2 - Pd2 - Pd1	107.4(5)
C1 - Pd1 - Pd2	53.9(6)	P2 - Pd2 - Pd3	130.7(4)
C1 - Pd1 - P1	96.5(7)	P2 - Pd2...Pd3	143.7(4)
C2 - Pd1 - P1	103.6(6)	C2 - Pd2 - Pd3	85.7(6)
C2 - Pd1 - C1	159.9(12)	C2 - Pd2...Pd3	104.3(6)
Pd2 - Pd3 - Pd2	61.2(2)	Pd1 - C1 - Pd1	80.5(9)
Pd2 - Pd3...Pd2	55.8(1)	Pd1 - C1 - O1	131.8(23)
Pd1 - Pd2 - Pd2	60.2(3)	Pd2 - C2 - Pd1	77.8(7)
Pd1 - Pd2 - Pd2	89.8(4)	Pd2 - C2 - Pd2	74.1(6)
Pd2 - Pd2 - Pd2	60.0(0)	Pd2 - C2 - O2	132.1(18)
Pd3 - Pd2 - Pd2	59.4(1)	Pd1 - C2 - O2	138.2(19)

Das CO-Molekül auf der Pd3 gegenüberliegenden Fläche des Oktaeders ist aus Symmetriegründen an alle drei Palladiumatome gleich gebunden. Die drei CO-Gruppen auf den Seitenflächen des Oktaeders besitzen jeweils eine kurze Pd-C-Bindung von 2.14Å zu Pd1 und zwei lange Pd-C-Bindungen von 2.32Å zu Pd2.

Für die drei weiteren CO-Gruppen, die die Bindungen Pd2-Pd3 verbrücken, sprechen einmal die dort vorhandenen Restelektronen, geometrische Argumente und die Elementaranalyse. Für die Existenz von μ_2-CO-Gruppen sprechen weiterhin die IR-Absorptionen bei 1800 cm^{-1} und 1825 cm^{-1}. Der Cluster hat also wahrscheinlich die Gesamtstruktur, die in Abb.15 dargestellt ist.

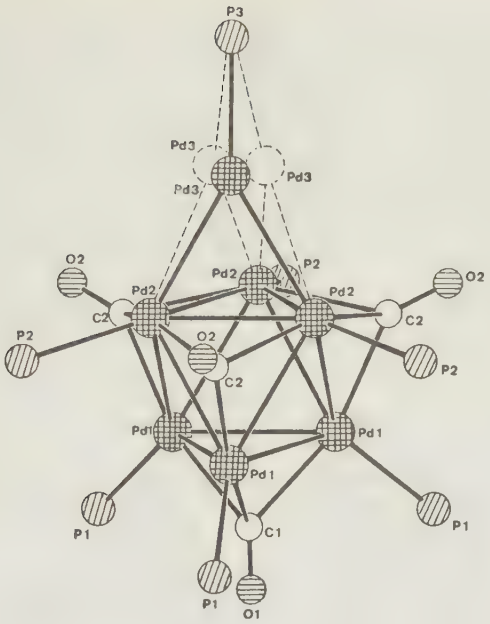
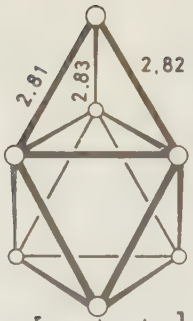


Abb.16: Röntgenstruktur von 11

Dieser Cluster ist eines der wenigen bekannten, kristallographisch charakterisierten Beispiele aus der Reihe der Palladium(0)-Carbonyl-Phosphan-Komplexe.[43]

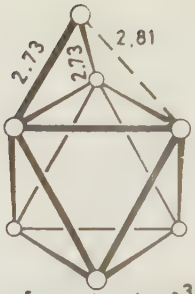
Röntgenstrukturen dieses Verbindungstyps existieren für $[Pd_4(CO)_5(PPh_2Me)_4]$,[44] $[Pd_4(CO)_4(OAc)_4](AcOH)_2$,[45] $[Pd_4(Phenantrolin)_4(CO)_2](OAc)_4$[46] und $[Pd_{10}(CO)_{12}(PBu^n{}_3)_6]$.[47] Die geringe Anzahl solcher Verbindungen ist wohl darauf zurückzuführen, daß bisher noch keine reine Palladiumcarbonylverbindung existiert, und es daher auch keinen einfachen, systematischen präparativen Zugang zu solchen Verbindungen gibt.



$[Os_7(CO)_{21}]$

C_{3V}

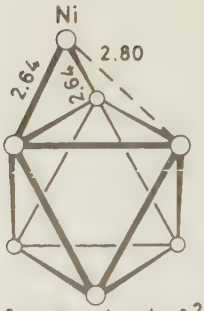
98 CVE



$[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$

C_S

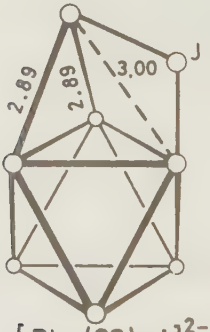
98 CVE



$[Ni\,Rh_6(CO)_{16}]^{2-}$

C_S

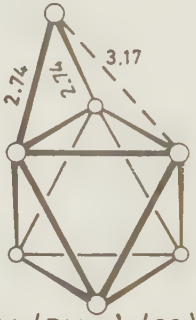
98 CVE



$[Rh_7(CO)_{16}J]^{2-}$

C_S

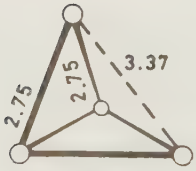
100 CVE



$[Pd_7(PMe_3)_7(CO)_7]$

C_S

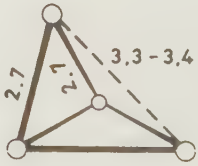
98 CVE



$[Pd_4(PPh_2Me)_4(CO)_5]$

58 CVE

theor. 62 CVE



$[Pd_{10}(PBu_3)_6(CO)_{12}]$

136 CVE

theor. 140 CVE

Abb.17: Strukturen siebenkerniger Cluster

Vergleicht man die Strukturen bekannter siebenkerniger Cluster, so zeigen alle Beispiele (siehe auch Abb.17) die Geometrie des ´monocapped octahedron´, die auch hier bei der Palladiumverbindung vorliegt. Für solche Cluster wurden von Lauher die Anzahl von 98 Clustervalenzelektronen (CVE) vorgeschlagen.[48] Diese Voraussage ist erfüllt beim $[Os_7(CO)_{21}]$,[49] beim $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$,[50] beim $[NiRh_6(CO)_{16}]^{2-}$,[51] und beim $[Ir_7(CO)_{12}(C_8H_{12})(C_8H_{11})(C_8H_{10})]$.[52] Beim $[Rh_7(CO)_{16}J]^{2-}$ [53] wird die geforderte Anzahl von CVE mit 100 um zwei überschritten.

Betrachtet man die Geometrien der siebenkernigen Cluster - mit Ausnahme des Iridiumclusters, der sehr unsymmetrisch substituiert ist - genauer, so zeigt sich folgende Tendenz (siehe auch Abb.17). Beim $[Os_7(CO)_{21}]$ besitzt der Cluster noch fast exakt C_{3v}-Symmetrie, während beim Übergang zum $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$ bzw. $[NiRh_6(CO)_{16}]^{2-}$ die C_{3v}-Symmetrie durch Aufweitung einer Bindung im tetraedrischen Teil des Moleküls zu C_s-Symmetrie erniedrigt wird. Bei der Rhodiumverbindung ist diese Symmetrie kristallographisch gefordert.

Die Aufweitung einer Metall-Metall-Bindung, wie hier gefunden, bedeutet für Zwei-Zentren-Metall-Metall-Bindungen, daß Elektronen ein niedrig liegendes antibindendes Orbital besetzen. Besonders deutlich wird dies beim Übergang vom $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$ zum $[Rh_7(CO)_{16}J]^{2-}$, wo zwei zusätzliche Elektronen durch den Liganden Jod eingebracht werden und sich damit die Anzahl der CVE erhöht. Da sich die Anzahl der Cluster-Valenz-Molekül-Orbitale (CVMO) durch den zusätzlichen Liganden nicht ändert, besetzen die zwei zusätzlichen Elektronen ein antibindendes Orbital und verursachen damit die Aufweitung einer Bindung im tetraedrischen Teil um 0.2Å.

Derselbe Effekt (Aufweitung einer Bindung im tetraedrischen Teil) läßt sich auch beim Wechsel des Metalls, etwa beim Übergang von $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$ zum $[Pd_7(CO)_7(PMe_3)_7]$ beobachten. Hierbei bleibt aber die Anzahl der CVE die gleiche, sodaß eine andere Erklärung gefunden werden muß.

Wahrscheinlich verschiebt sich beim Wechsel des Metalls die Lage der Grenze zwischen den CVMO´s und den höher liegenden antibindenden Orbitalen nach unten. Dies liegt daran, daß sich die Energiedifferenz zwischen s- und p-Orbitalen vergrößert, wenn man im Periodensystem von links nach rechts geht. Die p-Orbitale liegen bei d^{10}-Metallen energetisch so hoch, daß sie nicht mehr uneingeschränkt als Acceptororbitale zur Verfügung stehen. Das führt bei der Bildung der Cluster-Molekül-Orbitale aus den Metall-Atom-Orbitalen dazu, daß weniger niedrig liegende CVMO´s zur Verfügung stehen. Ein siebenkerniger Palladiumcluster mit 98 CVE ist also wahrscheinlich schon ´übersättigt´, was sich in der Aufweitung einer Bindung bemerkbar macht.

Damit ist die Tendenz des Palladiums, Cluster mit geringerer Anzahl von CVE zu bilden, bestätigt. Diese Tendenz wurde schon an den bisher bekannten Clustern $[Pd_4(CO)_5(PPh_2Me)_4]$, der mit 58 CVE(theoretisch 62 CVE) stabil ist, und $[Pd_{10}(PBu^n_3)_6(CO)_{12}]$, der mit 136 CVE gegenüber berechneten 140 CVE stabil ist, deutlich (siehe auch Abb.17). Palladium gleicht in dieser Hinsicht Platin und den IB-Metallen, die auch Cluster mit niedrigerer Anzahl von CVE bilden.[48)]

Bei den beiden letztgenannten Clustern tritt als Strukturelement

ebenfalls ein Tetraeder von Metallatomen auf, bei dem jeweils eine Kante aufgeweitet ist. Die Struktur des vierkernigen Palladiumclusters ist dabei auch in Bezug auf die verbrückenden Carbonylliganden identisch mit der für den tetraedrischen Teil des Palladiumclusters [11] vorgeschlagenen Struktur, was ebenfalls ein Hinweis auf die Richtigkeit dieses Vorschlags ist.

Packung

Trotz der Abweichungen des Moleküls von der dreizähligen Symmetrie ist die Gestalt des Moleüls nach außen so symmetrisch, daß der Platzbedarf für das Molekül in den drei Orientierungen fast identisch ist. Daher werden die Moleküle statistisch auf gleiche Gitterplätze verteilt, wodurch die hier beschriebene Fehlordnung entsteht.

Der Kristall besteht aus Säulen von Clustern, die durch Anordnung der Cluster entlang der C_3-Achse gebildet werden (siehe Abb.18). Dabei sind alle Cluster gleichsinnig, d.h. die Tetraederspitze in eine Richtung weisend, ausgerichtet.

Abb.18: Packungsdiagramm von 11

3. Röntgenstrukturanalyse von Bis[{μ-(η^3-allyl)}(triphenylphosphan)palladium] 9c[54]

Experimenteller Teil

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von 9c konnten auf folgende Weise gewonnen werden: 0.275g Bis(η^3-allyl)palladium (1.46mmol) und 0.382g Triphenylphosphan (1.46mmol) wurden bei -50°C in 20ml Toluol gelöst und dann langsam auf Raumtemperatur gebracht. Innerhalb mehrerer Tage bildeten sich säulenförmige Kristalle. Die Mutterlauge wurde dann abgehebert, die Kristalle mit Pentan gewaschen und getrocknet.

Die Intensitätsdaten einer Halbkugel wurden vermessen [39] und durch Korrektur von Lorentz- und Polarisationseffekten zu den Strukturamplituden reduziert. Gleichzeitig wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Nach dem Mitteln der mehrfach gemessenen Reflexe verblieben 8154 Reflexe, die dem $I>2\sigma(I)$-Kriterium genügten und als beobachtet bezeichnet wurden.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die Kristalldaten der Verbindung sind in Tab.15 enthalten. Aus dem Fehlen von Symmetrie und systematischen Auslöschungen konnte auf die Raumgruppe P1 oder $P\bar{1}$ geschlossen werden. Aus der Pattersonfunktion und dem Verlauf der Verfeinerung ergab sich dann als Raumgruppe $P\bar{1}$.

Tabelle 15: Kristalldaten von

Formel	$Pd_2P_2C_{42}H_{40}$
Molmasse	$818.81 gmol^{-1}$
Kristallsystem	triklin
Kristallgröße	$0.02*0.06*0.08 mm^3$
a	9.739(2)Å
b	10.668(2)Å
c	18.608(2)Å
α	101.01(1)°
β	104.78(1)°
γ	96.94(1)°
V	$1805.4 Å^3$
Z	2
d_{calc}	$1.506 gml^{-1}$
μ	$10.95 cm^{-1}$
$\lambda(Mo,K_\alpha)$	0.71069Å
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Auslöschungen	keine
Anz.der Reflexe	8154, davon 5878 beobachtet

Die Lösung der Struktur erfolgte mit Hilfe von Schweratommethoden. Aus einer Pattersonfunktion konnten die Lagen beider Palladiumatome abgeleitet werden. In einer Fouriersynthese, die dann mit den durch die Palladiumatome bestimmten Phasen berechnet wurde, konnten die Phosphoratome und 34 Kohlenstoffatome lokalisiert werden. Die Positionen der restlichen Kohlenstoffatome wurden einer anschließend berechneten Differenzfouriersynthese entnommen.

Nach vier Cyclen isotroper Verfeinerung betrug der R-Wert 0.06.[32,55] Dann wurden die Palladium- und die Phosphoratome (R=0.05) und schließlich alle Atome anisotrop verfeinert (R=0.04). Die hohe Anzahl der Parameter machte die Anwendung von block-diagonal-least-squares-Techniken erforderlich; hierbei wurden die Atome so in Blöcken zusammengefaßt, daß räumlich benachbarte Atome auch im selben Block verfeinert wurden. So ergaben sich als ein Block die Palladium-, Phosphor- und die Kohlenstoffatome der Allylgruppen. Jeweils alle Atome einer Phenylgruppe wurden in sechs weiteren Blöcken zusammengefaßt.

Nach der anisotropen Verfeinerung konnten in einer Differenzfouriersynthese für sämtliche Wasserstoffatome passende Restelektronendichtemaxima gefunden werden. Die Wasserstoffatome wurden dann in die Strukturfaktorrechnung aufgenommen und alle Schweratome nochmals verfeinert, wobei die Wasserstoffpositionen fixiert wurden. Der R-Wert belief sich nach der abschließenden Verfeinerung auf 0.025 (R_w=0.028).

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die endgültigen Atomkoordinaten und thermischen Parameter sind in Tab.16 und 17 enthalten. Abb.19 zeigt die Struktur des Moleküls mitsamt einigen ausgewählten Bindungslängen (a) bzw. Bindungswinkeln (b). Listen der Bindungslängen bzw. Bindungswinkel mitsamt Standardabweichung enthalten die Tabellen 18 und 19.

Tabelle 16: Atomkoordinaten (*10000)
(Standardabweichung in Klammern)

Atom	X	Y	Z
Pd1	691 (1)	4022 (1)	1836 (1)
Pd2	2512 (1)	3780 (1)	3159 (1)
P1	-1500 (1)	3618 (1)	955 (1)
P2	3203 (1)	2479 (1)	3972 (1)
C 1	1355 (3)	4900 (3)	3821 (1)
C 2	1179 (3)	5548 (2)	3229 (1)
C 3	-78 (3)	5325 (3)	2596 (1)
C 4	1821 (3)	2873 (3)	1173 (1)
C 5	3012 (3)	3461 (3)	1805 (1)
C 6	3609 (3)	2881 (3)	2412 (1)
C11	-2388 (2)	5039 (2)	969 (1)
C12	-1737 (3)	6133 (2)	791 (1)
C13	-2281 (3)	7272 (3)	864 (1)
C14	-3474 (3)	7344 (3)	1137 (1)
C15	-4098 (3)	6287 (3)	1331 (2)
C16	-3578 (3)	5124 (3)	1246 (1)
C21	-1696 (2)	2955 (2)	-61 (1)
C22	-2149 (3)	3602 (2)	-636 (1)
C23	-2245 (3)	3051 (3)	-1397 (1)
C24	-1890 (3)	1831 (3)	-1584 (1)
C25	-1436 (3)	1190 (3)	-1016 (2)
C26	-1330 (3)	1739 (3)	-261 (1)
C31	-2785 (2)	2412 (2)	1136 (1)
C32	-2432 (3)	1982 (3)	1810 (1)
C33	-3419 (4)	1092 (3)	1961 (2)
C34	-4766 (3)	845 (3)	1456 (2)
C35	-5144 (3)	1061 (3)	785 (2)
C36	-4154 (3)	1946 (3)	623 (1)
C41	1846 (2)	990 (2)	3675 (1)
C42	816 (3)	742 (2)	2972 (1)
C43	-256 (3)	-366 (3)	2735 (1)
C44	-309 (3)	-1215 (3)	3200 (2)
C45	708 (4)	-988 (3)	3890 (2)
C46	1785 (3)	109 (3)	4135 (1)
C51	3308 (2)	2982 (2)	4987 (1)
C52	2043 (3)	3223 (3)	5173 (1)
C53	2039 (3)	3640 (3)	5925 (1)
C54	3299 (3)	3879 (3)	6503 (1)
C55	4561 (3)	3647 (3)	6338 (1)
C56	4568 (3)	3184 (3)	5585 (1)
C61	4938 (2)	1946 (2)	4000 (1)
C62	6135 (3)	2917 (3)	4143 (1)
C63	7499 (3)	2600 (3)	4187 (2)
C64	7668 (3)	1319 (4)	4068 (2)
C65	6491 (4)	347 (3)	3910 (2)
C66	5117 (3)	661 (3)	3874 (1)

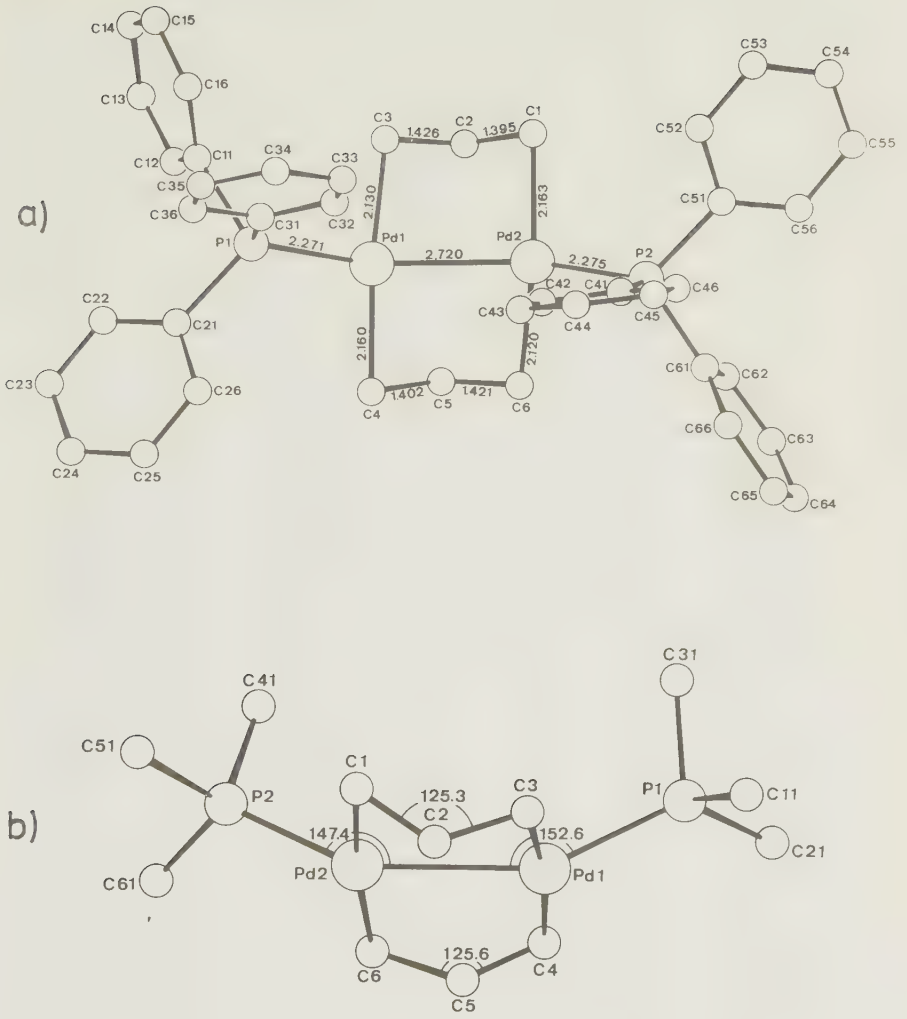


Abb.19: Struktur von 9c

Tabelle 17: Thermische Parameter (*1000)

Atom	$U_{1,1}$	$U_{2,2}$	$U_{3,3}$	$U_{1,2}$	$U_{1,3}$	$U_{2,3}$
Pd1	34.	36.	33.	9.	7.	9.
Pd2	32.	37.	33.	8.	8.	9.
P1	34.	39.	33.	9.	8.	8.
P2	32.	36.	32.	6.	7.	7.
C 1	53.	61.	41.	25.	11.	5.
C 2	46.	36.	47.	15.	12.	-1.
C 3	58.	56.	40.	21.	8.	2.
C 4	58.	71.	48.	31.	19.	24.
C 5	42.	60.	51.	20.	27.	20.
C 6	50.	74.	43.	26.	22.	18.
C11	34.	43.	31.	12.	2.	6.
C12	44.	47.	44.	9.	10.	11.
C13	63.	46.	53.	15.	6.	11.
C14	61.	57.	56.	31.	3.	5.
C15	53.	82.	70.	30.	24.	12.
C16	43.	61.	58.	19.	19.	16.
C21	36.	41.	35.	4.	11.	2.
C22	45.	52.	40.	16.	15.	8.
C23	50.	75.	39.	13.	15.	11.
C24	54.	72.	42.	5.	18.	-3.
C25	66.	47.	61.	11.	21.	-6.
C26	55.	49.	52.	10.	14.	10.
C31	42.	40.	43.	8.	15.	8.
C32	53.	57.	55.	11.	16.	23.
C33	78.	71.	70.	20.	36.	34.
C34	65.	45.	92.	7.	46.	13.
C35	51.	62.	73.	-4.	21.	1.
C36	54.	63.	46.	-1.	12.	10.
C41	38.	37.	41.	5.	11.	5.
C42	43.	41.	45.	4.	10.	3.
C43	46.	53.	53.	0.	7.	-10.
C44	57.	41.	79.	-7.	21.	-5.
C45	79.	50.	79.	-4.	19.	23.
C46	67.	53.	53.	-1.	8.	20.
C51	39.	38.	33.	3.	10.	9.
C52	41.	57.	42.	5.	11.	14.
C53	60.	54.	54.	9.	30.	13.
C54	72.	65.	36.	0.	23.	7.
C55	52.	76.	37.	-6.	3.	4.
C56	39.	63.	39.	2.	8.	7.
C61	40.	46.	31.	14.	9.	11.
C62	40.	56.	47.	10.	12.	10.
C63	42.	83.	59.	16.	18.	14.
C64	57.	87.	59.	35.	19.	19.
C65	76.	65.	63.	40.	24.	18.
C66	58.	50.	54.	16.	16.	15.

Das Molekül besteht aus zwei Triphenylphosphanpalladiumeinheiten, die durch eine Pd-Pd-Bindung und zwei verbrückende η^3-Allylgruppen verbunden sind. Die Winkel zwischen der Pd-Pd-Bindung und den Pd-P-Bindungen betragen 147.4° bzw. 152.6°, wobei beide Phosphoratome zur gleichen Seite abgewinkelt sind. Die vier Zentralatome befinden sich nicht in einer Ebene; der Torsionswinkel P-Pd-Pd-P beträgt 37.5°.

Tabelle 18: Bindungslängen [Å]
(Standardabweichung in Klammern)

Pd1 - Pd2	2.720(1)
Pd1 - P1	2.271(1)
Pd1 - C2	2.677(3)
Pd1 - C3	2.130(3)
Pd1 - C4	2.160(4)
Pd1 - C5	2.419(3)
Pd2 - P2	2.275(1)
Pd2 - C1	2.163(3)
Pd2 - C2	2.417(3)
Pd2 - C5	2.654(3)
Pd2 - C6	2.120(3)
P1 - C11	1.834(3)
P1 - C21	1.842(3)
P1 - C31	1.825(3)
P2 - C41	1.834(3)
P2 - C51	1.835(3)
P2 - C61	1.838(3)
C1 - C2	1.395(5)
C2 - C3	1.426(5)
C4 - C5	1.402(5)
C5 - C6	1.421(5)

Die η^3-Allylgruppen befinden sich in cis-Anordnung ungefähr parallel zu beiden Seiten der Pd-Pd-Bindung. Dabei weisen beide meso-Kohlenstoffatome in die von den Phosphoratomen abgewandte Richtung. Die vier endständigen Allylkohlenstoffatome liegen mit den Palladiumatomen ungefähr in einer Ebene; diese Ebene bildet mit den Ebenen der zwei Allylgruppen Winkel von 79.3° bzw. 78.5°. Das Molekül besitzt in guter Näherung C_2-Symmetrie, wobei die C_2-Achse senkrecht zur oben beschriebenen Ebene den Mittelpunkt der Pd-Pd-Bindung schneidet.

Tabelle 19: Bindungswinkel [°]
(Standardabweichung in Klammern)

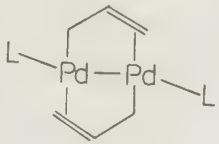
Pd2 - Pd1 - P1	152.6(1)	C11 - P1 - C21	104.7(1)
Pd2 - Pd1 - C3	82.9(1)	C21 - P1 - C31	100.9(1)
Pd2 - Pd1 - C4	91.0(1)	C31 - P1 - C11	103.4(1)
P1 - Pd1 - C3	89.9(1)	Pd2 - P2 - C41	108.2(1)
P1 - Pd1 - C4	98.8(1)	Pd2 - P2 - C51	120.8(1)
C3 - Pd1 - C4	170.5(1)	Pd2 - P2 - C61	116.3(1)
Pd1 - Pd2 - P2	147.4(1)	C41 - P2 - C51	101.0(1)
Pd1 - Pd2 - C1	90.8(1)	C51 - P2 - C61	102.9(1)
Pd1 - Pd2 - C6	83.0(1)	C61 - P2 - C41	105.7(1)
P2 - Pd2 - C1	97.4(1)	Pd2 - C1 - C2	82.6(2)
P2 - Pd2 - C6	90.7(1)	C1 - C2 - C3	125.3(3)
C1 - Pd2 - C6	171.7(1)	C2 - C3 - Pd1	95.6(2)
Pd1 - P1 - C11	113.0(1)	Pd1 - C4 - C5	82.6(2)
Pd1 - P1 - C21	120.8(1)	C4 - C5 - C6	125.6(3)
Pd1 - P1 - C31	112.2(1)	C5 - C6 - Pd2	95.1(2)

In einer Reihe von Komplexen $[Pd_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-Y})(L)_2]$ mit verbrückenden Cyclopentadienyl-, 2-Methylallyl-, Allyl- und Halogenidgruppen [27] ist dieser Komplex der erste kristallographisch charakterisierte Komplex mit (X)=(Y)=Allyl. Dies ist insofern interessant, als daß für Komplexe mit (X)=Allyl und (Y)=Cyclopentadienyl für beide Gruppen eine η^5-Koordination vorgeschlagen wurde.[27] Röntgenstrukturen für solche Komplexe waren jedoch gerade an der Cyclopentadienylgruppe fehlgeordnet, so daß diese Frage nicht hinreichend geklärt werden konnte.[28]

Die Pd-Pd-Bindung ist im Vergleich zu den bislang beobachteten Werten (2.57Å - 2.69Å)[27] mit 2.720Å relativ lang. Auffallend ist auch die hohe Abweichung der P-Pd-Pd-P-Kette von der Linearität. Alle bisher bekannten Strukturen dieser Art waren fast linear gebaut.

Die Allylgruppen sind nicht symmetrisch an beide Palladiumatome gebunden. Sowohl die Pd-C-Bindungen als auch die C-C-Bindungen in-

nerhalb der Allylgruppen unterscheiden sich signifikant voneinander (siehe Abb.19 bzw. Tab.18). Die Unterschiede in den Bindungslängen deuten auf eine teilweise Lokalisierung der Elektronen in den Bindungen C1-C2 und C4-C5 in Richtung auf eine η^1-Allylstruktur:

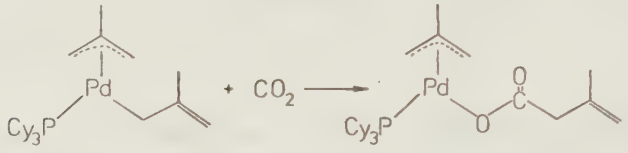


Entsprechende Unterschiede finden sich ebenfalls in den Bindungswinkeln (siehe Tab.19). Die Palladiumatome sind nicht wie in allen anderen Komplexen dieser Art quadratisch planar koordiniert. Jeweils das Palladiumatom, das benachbarte Phosphoratom, das ´η^1-gebundene´ Kohlenstoffatom und der Mittelpunkt der ´η^2-Doppelbindung´ liegen in einer Ebene. Der vierte Ligand, das andere Palladiumatom liegt jeweils um 1.33 bzw. 1.48Å oberhalb dieser Ebene.

Die Asymmetrie der Allylgruppen läßt sich jedoch spektroskopisch nicht nachweisen und es kann nicht ausgeschlossen werden, daß sie nur im festen geordneten Zustand zu beobachten ist. In allen Fällen deuten sowohl IR-spektroskopische als auch NMR-spektroskopische Befunde auf eine η^3-Allylgruppe bzw. auf C_{2v}-Symmetrie des Moleküls in Lösung.

4. Röntgenstrukturanalyse von (η^3-2-Methylallyl)(3-methyl-3-butenoato-O)(tricyclohexylphosphan)palladium 29

In unserer Arbeitsgruppe erhielt H.Trinh im Verlauf seiner Dissertation [23] durch Umsetzung von CO_2 mit [Pd(η^1,η^3-2-methylallyl)$_2$(PCy_3)] den Komplex 29, dessen Röntgenstrukturanalyse ich hier beschreiben will.



29

Experimenteller Teil

Die Intensitätsdaten von 5141 gemessenen Reflexen [39] (davon 1615 unbeobachtet) wurden durch Korrektur der Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte zu den Strukturamplituden reduziert. Nach Mittelung der mehrfach gemessenen Reflexe (R_m=0.013) und Entfernung der systematischen Auslöschungen verblieben 4745 Reflexe, davon 1615 unbeobachtete, die für die Lösung und Verfeinerung der Struktur benutzt wurden. Die Kristalldaten der Verbindung sind in Tab.20 enthalten.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die Lösung der Struktur erfolgte mit Hilfe von Schweratommethoden. Aus den systematischen Auslöschungen ergab sich die Raumgruppe $P2_1/n$. Einer Pattersonfunktion konnte die Position des Palladium-

atoms entnommen werden, und durch mehrere Fouriersynthesen wurden dann die Lagen aller Phosphor-, Kohlenstoff- und Sauerstoffatome bestimmt. Nach anisotroper Verfeinerung aller Atome betrug der R-Wert 0.048. In einer Differenzfouriersynthese konnten jetzt alle Wasserstoffatome zweifelsfrei lokalisiert werden. Sie wurden in die Strukturfaktorrechnung aufgenommen und alle Schweratome nochmals verfeinert (R=0.036). Abschließend wurden mit den Schweratomen nochmals die Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, wonach sich der abschließende R-Wert auf 0.027 (R_w=0.027) belief.

Tabelle 20: Kristalldaten von 29

Formel	$PdPC_{27}H_{47}O_2$
Molmasse	$540.37 gmol^{-1}$
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße	$0.38*0.32*0.08 mm^3$
a	12.107(3)Å
b	17.067(3)Å
c	13.142(1)Å
β	92.17(1)°
V	$2718.3 Å^3$
d_{calc}	$1.321 gml^{-1}$
μ	$7.48 cm^{-1}$
λ(Mo,K_α)	0.71069Å
Raumgruppe	$P2_1/n$
Auslöschungen	h0l,h+l=2n;0k0,k=2n
Anz.der Reflexe	4745 Reflexe, davon 1372 unbeobachtet

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die Koordinaten der anisotrop verfeinerten Atome sind in Tab.21 enthalten, ihre thermischen Parameter in Tab.22. Die Daten der Wasserstoffatome sind in Tab.23 und Bindungslängen bzw. Bindungswinkel in Tab.24 und Tab.25 aufgeführt.

Tabelle 21: Atomkoordinaten (*10000)
(Standardabweichung in Klammern)

Atom	X	Y	Z
Pd	452 (1)	1503 (1)	507 (1)
P	-641 (1)	2423 (1)	1278 (1)
O 1	-293 (1)	1660 (1)	-940 (1)
O 2	1349 (2)	1962 (1)	-1532 (2)
C 1	1349 (3)	1094 (2)	1790 (2)
C 2	2008 (2)	971 (1)	938 (2)
C 3	1553 (3)	509 (2)	171 (3)
C 4	3013 (3)	1448 (3)	772 (4)
C 5	349 (3)	1856 (2)	-1645 (2)
C 6	-203 (3)	1959 (2)	-2687 (2)
C 7	-229 (2)	1243 (2)	-3343 (2)
C 8	162 (4)	567 (2)	-3045 (3)
C 9	-754 (5)	1360 (3)	-4384 (3)
C11	81 (2)	2963 (1)	2320 (2)
C12	-594 (2)	3567 (1)	2884 (2)
C13	60 (3)	3892 (2)	3807 (2)
C14	1163 (3)	4234 (2)	3506 (2)
C15	1831 (2)	3637 (2)	2939 (2)
C16	1189 (2)	3323 (1)	2007 (2)
C21	-1842 (2)	1968 (1)	1880 (2)
C22	-1479 (2)	1459 (2)	2795 (2)
C23	-2471 (3)	1045 (2)	3243 (2)
C24	-3095 (2)	557 (2)	2450 (3)
C25	-3463 (2)	1052 (2)	1546 (2)
C26	-2498 (2)	1475 (1)	1089 (2)
C31	-1278 (2)	3099 (1)	320 (2)
C32	-434 (2)	3611 (1)	-197 (2)
C33	-964 (3)	4026 (2)	-1125 (2)
C34	-1959 (3)	4500 (2)	-844 (2)
C35	-2788 (2)	4010 (2)	-294 (2)
C36	-2264 (2)	3594 (1)	633 (2)

Tabelle 22: Thermische Parameter (*1000)

Atom	$U_{1,1}$	$U_{2,2}$	$U_{3,3}$	$U_{1,2}$	$U_{1,3}$	$U_{2,3}$
Pd	33.	34.	34.	5.	2.	-4.
P	30.	28.	29.	2.	4.	1.
O 1	45.	63.	35.	5.	0.	-7.
O 2	60.	121.	69.	-23.	-2.	14.
C 1	53.	61.	48.	19.	2.	10.
C 2	38.	46.	54.	15.	-3.	-3.
C 3	51.	51.	79.	21.	-5.	-17.
C 4	44.	88.	82.	3.	2.	-5.
C 5	59.	46.	43.	2.	-2.	-7.
C 6	69.	56.	43.	6.	0.	2.
C 7	47.	62.	42.	1.	8.	-5.
C 8	116.	49.	73.	10.	4.	-10.
C 9	104.	111.	57.	28.	-19.	-24.
C11	34.	32.	37.	0.	1.	-1.
C12	47.	45.	47.	1.	2.	-13.
C13	65.	53.	45.	-9.	0.	-14.
C14	72.	54.	53.	-19.	-13.	-4.
C15	44.	70.	67.	-20.	-6.	0.
C16	41.	55.	52.	-11.	7.	-5.
C21	31.	28.	35.	-2.	3.	0.
C22	47.	52.	42.	-7.	2.	14.
C23	61.	61.	50.	-8.	14.	17.
C24	49.	40.	80.	-9.	16.	6.
C25	43.	50.	71.	-14.	-1.	2.
C26	48.	46.	46.	-10.	-3.	-4.
C31	35.	37.	30.	3.	2.	4.
C32	43.	53.	48.	2.	8.	17.
C33	70.	69.	59.	1.	13.	32.
C34	67.	52.	60.	8.	-8.	23.
C35	50.	57.	52.	13.	0.	17.
C36	49.	47.	44.	16.	6.	10.

Tabelle 23: Koordinaten (*10000) und isotrope Temperaturfaktoren (*1000) der Wasserstoffatome (Standardabweichung in Klammern)

Atom	X	Y	Z	U
H 11	5945 (28)	4383 (21)	7083 (26)	72.
H 12	6545 (27)	3532 (20)	7298 (26)	58.
H 31	6038 (28)	4903 (20)	5314 (26)	59.
H 32	6874 (27)	4504 (20)	4508 (27)	58.
H 41	7979 (28)	3374 (21)	5065 (29)	64.
H 42	8669 (32)	3762 (21)	5940 (28)	71.
H 43	8126 (31)	3106 (23)	6246 (31)	85.
H 61	9101 (28)	2141 (19)	7416 (26)	54.
H 62	10172 (26)	2384 (20)	6950 (25)	61.
H 81	5525 (29)	4449 (22)	2702 (30)	76.
H 82	153 (29)	94 (22)	6517 (28)	74.
H 91	9907 (31)	1831 (22)	5339 (27)	76.
H 92	8465 (31)	1548 (20)	5637 (27)	70.
H 93	9259 (32)	931 (24)	5226 (32)	80.
H111	319 (22)	2534 (17)	2800 (21)	48.
H121	3701 (25)	1667 (18)	8107 (24)	61.
H122	4135 (24)	986 (17)	7406 (23)	59.
H131	5196 (23)	1550 (16)	9287 (22)	49.
H132	4608 (24)	757 (19)	9198 (23)	63.
H141	6070 (25)	304 (17)	8071 (24)	63.
H142	6584 (24)	575 (18)	9107 (24)	61.
H151	7061 (23)	1841 (17)	8408 (23)	53.
H152	7483 (24)	1154 (18)	7716 (22)	54.
H161	1583 (23)	2933 (17)	1604 (22)	51.
H162	1092 (24)	3702 (17)	1483 (23)	54.
H211	7718 (21)	2406 (16)	2114 (20)	41.
H221	3910 (24)	3217 (17)	8334 (23)	54.
H222	4078 (24)	3944 (17)	7594 (22)	53.
H231	2807 (23)	4271 (17)	8826 (22)	54.
H232	2076 (24)	3573 (17)	8558 (23)	56.
H241	2394 (24)	4853 (16)	7247 (22)	53.
H242	1259 (26)	4701 (17)	7769 (23)	64.
H251	6024 (24)	1458 (17)	1783 (22)	52.
H252	6107 (26)	750 (18)	1024 (24)	69.
H261	8000 (24)	1114 (18)	801 (23)	55.
H262	7261 (23)	1815 (18)	546 (23)	54.
H311	8438 (22)	2755 (15)	9793 (21)	42.
H321	5228 (24)	1699 (17)	4626 (23)	56.
H322	4818 (24)	1023 (18)	5344 (23)	56.
H331	8867 (26)	3626 (18)	8310 (25)	67.
H332	9603 (24)	4389 (18)	8566 (23)	60.
H341	8225 (25)	4906 (18)	9581 (24)	61.
H342	7701 (26)	4765 (18)	8559 (25)	69.
H351	6869 (24)	3617 (17)	9219 (23)	56.
H352	6606 (24)	4350 (18)	9973 (23)	64.
H361	8004 (23)	3979 (17)	1151 (21)	50.
H362	7206 (24)	3248 (17)	916 (23)	58.

Tabelle 24: Bindungslängen [Å]
(Standardabweichung in Klammern)

Pd - P	2.315(1)
Pd - C1	2.091(4)
Pd - C2	2.149(3)
Pd - C3	2.215(4)
Pd - O1	2.093(2)
P - C11	1.846(3)
P - C21	1.852(3)
P - C31	1.857(3)
C1 - C2	1.416(5)
C2 - C3	1.380(6)
C2 - C4	1.488(6)
O1 - C5	1.278(4)
O2 - C5	1.228(5)
C5 - C6	1.513(5)
C6 - C7	1.496(6)
C7 - C8	1.305(6)
C7 - C9	1.500(6)

Tabelle 25: Bindungswinkel[°]
(Standardabweichung in Klammern)

P - Pd - C1	99.3(1)	Pd - O1 - C5	116.0(2)
P - Pd - C2	133.1(1)	Pd - C1 - C2	72.7(2)
P - Pd - C3	165.4(1)	Pd - C2 - C1	68.3(2)
P - Pd - O1	94.4(1)	Pd - C2 - C3	74.2(2)
C1 - Pd - C2	39.0(1)	Pd - C2 - C4	116.3(3)
C1 - Pd - C3	66.8(2)	C1 - C2 - C3	116.2(3)
C1 - Pd - O1	165.8(1)	C1 - C2 - C4	121.5(4)
C2 - Pd - C3	36.8(1)	C3 - C2 - C4	120.9(4)
C2 - Pd - O1	129.7(1)	O1 - C5 - O2	125.2(3)
C3 - Pd - O1	99.2(1)	O1 - C5 - C6	115.2(3)
Pd - P - C11	113.7(1)	O2 - C5 - C6	119.5(3)
Pd - P - C21	111.9(1)	C5 - C6 - C7	115.2(3)
Pd - P - C31	110.9(1)	C6 - C7 - C8	123.5(4)
C11 - P - C21	104.6(1)	C6 - C7 - C9	114.6(4)
C21 - P - C31	103.8(1)	C8 - C7 - C9	121.9(4)
C31 - P - C11	111.3(1)		

Das Molekül (siehe Abb.20) besteht aus einem Palladiumatom, das quadratisch planar von einer (η^3-2-Methylallyl)gruppe, einem Phosphanliganden und einem Carboxylatrest umgeben ist. Die Ebene der Allylgruppe bildet mit der Koordinationsebene des Palladiumatoms einen Winkel von 103.3°. Dieser Wert liegt innerhalb des

Bereiches, der auch für andere quadratisch planar koordinierte Allyl-Palladiumkomplexe beobachtet wurde.[38)]

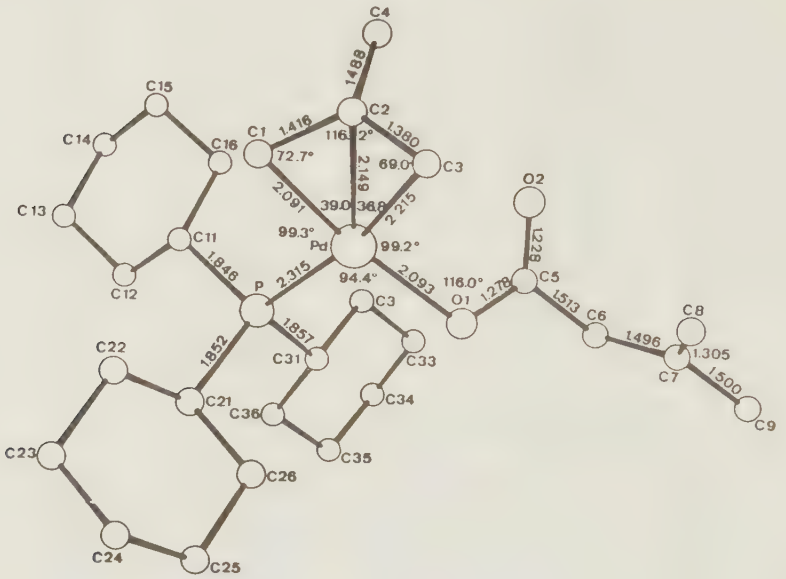


Abb.20: Kristallstruktur von 29

Die Allylgruppe ist sowohl in sich asymmetrisch, als auch asymmetrisch an das Palladiumatom gebunden. Diese Asymmetrie läßt sich auf den unterschiedlichen Einfluß des Carboxylato- und des Phosphanliganden zurückführen. Dabei ist, wie an zahlreichen Beispielen gezeigt (siehe Abb.21), die Pd-C-Bindung trans zum Liganden mit den stärkeren Donoreigenschaften aufgeweitet. Zusätzlich ist, wie auch im $[PdCl(\eta^3\text{-}2\text{-}MeC_3H_4)(PPh_3)]$[56)], die zugehörige C-C-Bindung verkürzt.

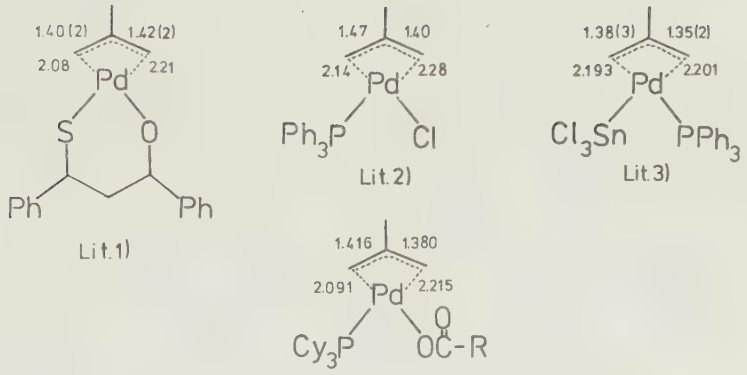
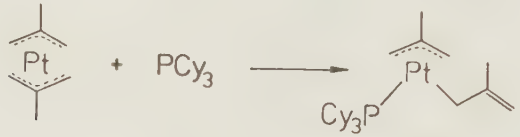


Abb.21: Strukturen einiger [PdX(η^3-Allyl)(L)]-Komplexe [56-58]

Hinweise auf die Asymmetrie der Allylgruppe ergaben sich auch aus dem strukturdynamischen Verhalten des Komplexes bei ^{1}H-NMR-Messungen.[23]

5. Röntgenstrukturanalyse von Bis(η^1,η^3-2-methylallyl)(tricyclohexylphosphan)platin 30

Der Komplex 30, der erstmals von B.Henc dargestellt worden war,[16] wurde durch Reaktion von [Pt(η^3-2-MeC_3H_4)$_2$] mit PCy_3 synthetisiert.[23]



30

Experimenteller Teil

Die Intensitätsdaten von 5183 Reflexen, von denen 2956 beobachtet waren, wurden durch Korrektur von Lorentz- und Polarisationseffekten zu den Strukturamplituden reduziert und anschließend eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Nach dem Mitteln der doppelt gemessenen Reflexe und Entfernen der systematischen Auslöschungen verblieben 4813 Reflexe, davon 2857 beobachtete, die für die Lösung und Verfeinerung der Struktur benutzt wurden.[39]

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Aus den systematischen Auslöschungen ergab sich die Raumgruppe $P2_1/n$ (Kristalldaten siehe Tab.26). Die Pt-Position konnte einer Pattersonfunktion entnommen werden und eine Fourierrechnung mit den durch die Pt-Position bestimmten Phasen ergab die Lagen des Phosphoratoms und sämtlicher Kohlenstoffatome. Nach einem Verfeinerungscyclus (Pt anisotrop, P und C isotrop) ergab sich ein

R-Wert von 0.057.[32,55] Anschließend wurden alle Atome anisotrop verfeinert (block-diagonal-least-squares). In diesem Stadium betrug der R-Wert 0.045. In einer Differenzfouriersynthese konnten einige Peaks gefunden werden, die mit Wasserstoffpositionen zu vereinbaren waren. In der Folge jedoch wurden alle Wasserstoffpositionen berechnet. Nach der abschließenden Verfeinerung, bei der die Wasserstoffatome in die Strukturfaktorrechnung aufgenommen wurden, belief sich der R-Wert auf 0.038 (R_w=0.036).

Tabelle 26: Kristalldaten von 30

Formel	$PtPC_{26}H_{47}$
Molmasse	$585.79 gmol^{-1}$
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße	$0.025*0.021*0.007 mm^3$
a	10.147(3)Å
b	17.023(6)Å
c	15.188(3)Å
β	90.23(2)°
V	$2623.4 Å^3$
Z	4
d_{calc}	$1.489 gml^{-1}$
μ	$54.80 cm^{-1}$
λ(Mo,K_α)	0.71069Å
Raumgruppe	$P2_1/n$
Auslöschungen	h0l,h+l=2n;0k0,k=2n
Anz.der Reflexe	4813 Reflexe, davon 2857 beobachtet

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in den Tabellen 27 und 28, einige Bindungslängen und Bindungswinkel in den Tabellen 29 und 30 enthalten. Ein Bild der Struktur von 30 zeigt Abb.22.

Tabelle 27: Atomkoordinaten (*10000)
(Standardabweichung in Klammern)

Atom	X	Y	Z
Pt	2394 (1)	2150 (1)	2850 (1)
P	1617 (2)	2267 (1)	4243 (1)
C 1	3117 (14)	2297 (5)	1549 (5)
C 2	2669 (11)	3017 (6)	1826 (6)
C 3	3117 (10)	3353 (6)	2618 (6)
C 4	1387 (13)	3324 (7)	1370 (6)
C 5	2164 (8)	916 (5)	2721 (5)
C 6	3204 (9)	554 (5)	2175 (6)
C 7	4505 (10)	472 (7)	2628 (8)
C 8	3034 (11)	333 (6)	1355 (6)
C 11	1645 (8)	1372 (5)	4934 (5)
C 12	864 (9)	1360 (5)	5786 (5)
C 13	874 (10)	540 (6)	6210 (5)
C 14	2257 (12)	241 (6)	6351 (6)
C 15	3041 (9)	250 (6)	5505 (6)
C 16	3063 (8)	1065 (6)	5096 (5)
C 21	-156 (8)	2541 (4)	4233 (5)
C 22	-975 (8)	1906 (5)	3761 (6)
C 23	-2445 (9)	2145 (7)	3725 (7)
C 24	-2647 (8)	2927 (7)	3291 (7)
C 25	-1853 (9)	3550 (6)	3750 (6)
C 26	-386 (8)	3342 (5)	3794 (5)
C 31	2414 (8)	3077 (5)	4843 (5)
C 32	1908 (9)	3326 (6)	5745 (5)
C 33	2529 (11)	4099 (6)	6049 (6)
C 34	4022 (12)	4063 (6)	6036 (7)
C 35	4537 (9)	3801 (6)	5159 (7)
C 36	3924 (8)	3024 (6)	4865 (6)

Das Molekül besteht aus einem quadratisch planar koordinierten Platinatom, das von einer η^3-(2-Methylallyl)gruppe, einer η^1-(2-Methylallyl)gruppe und einem Phosphan umgeben ist. Die Ebene der η^3-Allylgruppe bildet einen Winkel von 104.8° mit der Koordinationsebene des Platinatoms.

Tabelle 28: Thermische Parameter (*1000)

Atom	$U_{1,1}$	$U_{2,2}$	$U_{3,3}$	$U_{1,2}$	$U_{1,3}$	$U_{2,3}$
Pt	39.	37.	41.	0.	7.	1.
P	35.	36.	38.	-2.	0.	2.
C 1	204.	25.	27.	19.	0.	3.
C 2	101.	44.	55.	1.	21.	18.
C 3	79.	54.	52.	1.	15.	6.
C 4	142.	93.	62.	-8.	-22.	12.
C 5	53.	39.	65.	-1.	4.	8.
C 6	57.	38.	64.	8.	-3.	6.
C 7	45.	93.	149.	6.	20.	4.
C 8	108.	64.	62.	24.	1.	-14.
C 11	45.	38.	45.	7.	-6.	6.
C 12	75.	48.	58.	13.	15.	9.
C 13	90.	50.	52.	-4.	17.	16.
C 14	107.	48.	71.	8.	-23.	12.
C 15	60.	71.	71.	12.	-9.	18.
C 16	43.	62.	62.	9.	1.	17.
C 21	38.	34.	40.	6.	4.	2.
C 22	37.	47.	79.	-2.	-7.	-5.
C 23	48.	69.	109.	-7.	-22.	0.
C 24	36.	76.	100.	8.	-17.	0.
C 25	54.	59.	76.	24.	4.	16.
C 26	45.	49.	64.	-2.	-3.	10.
C 31	40.	68.	46.	-2.	-13.	2.
C 32	67.	76.	51.	-29.	7.	-8.
C 33	103.	78.	54.	-38.	11.	-20.
C 34	89.	64.	96.	-38.	-21.	-8.
C 35	37.	85.	114.	-27.	-10.	-6.
C 36	43.	66.	85.	-10.	-8.	-4.

Tabelle 29: Bindungslängen[Å]
(Standardabweichung in Klammern)

Pt - P	2.270(2)
Pt - C1	2.126(9)
Pt - C2	2.163(10)
Pt - C3	2.205(11)
Pt - C5	2.123(9)
P - C11	1.851(9)
P - C21	1.861(9)
P - C31	1.840(9)
C1 - C2	1.374(15)
C2 - C3	1.406(14)
C2 - C4	1.563(17)
C5 - C6	1.480(13)
C6 - C7	1.493(15)
C6 - C8	1.312(14)

Tabelle 30: Bindungswinkel[°]
(Standardabweichung in Klammern)

P	- Pt - C1	168.2(3)	Pt	- C1 - C2	72.8(6)
P	- Pt - C2	131.1(3)	Pt	- C2 - C1	69.9(6)
P	- Pt - C3	100.6(3)	Pt	- C2 - C3	72.8(6)
P	- Pt - C5	97.7(3)	Pt	- C2 - C4	116.0(8)
C1	- Pt - C2	37.4(4)	C1	- C2 - C3	121.3(10)
C1	- Pt - C3	68.0(4)	C1	- C2 - C4	116.0(10)
C1	- Pt - C5	93.9(4)	C3	- C2 - C4	120.6(9)
C2	- Pt - C3	37.6(4)	Pt	- C3 - C2	69.9(6)
C2	- Pt - C5	128.6(4)	Pt	- C5 - C6	112.7(6)
C3	- Pt - C5	160.3(4)	C5	- C6 - C7	114.3(9)
Pt	- P - C11	116.9(3)	C5	- C6 - C8	124.0(10)
Pt	- P - C21	110.7(3)	C7	- C6 - C8	121.6(10)
Pt	- P - C31	112.0(3)			

Bei dieser Platinverbindung ist im Gegensatz zu der Palladiumverbindung 29 (siehe S.83) nicht die in trans-Stellung zum Phosphan befindliche Pt-C-Bindung, sondern die trans zur η^1-Allylgruppe stehende Pt-C-Bindung aufgeweitet.

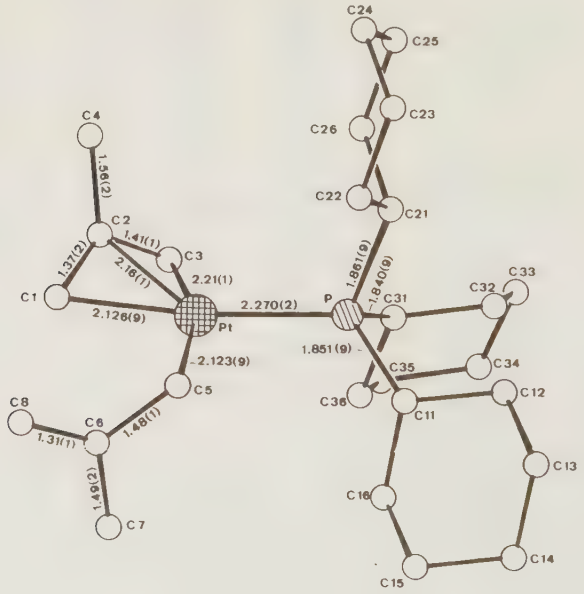


Abb.22: Kristallstruktur von 30

Dies steht im Einklang mit einer stärkeren Donorwirkung der η^1-Allylgruppe im Vergleich zum Phosphan. Allerdings ist im Gegensatz zur Palladiumverbindung 29 die trans-ständige C-C-Bindung verlängert und nicht verkürzt.

VI. Zusammenfassung

1. Butadien reagiert mit den $[Pd(\eta^1,\eta^3\text{-}C_3H_5)_2(L)]$-Komplexen 8a und 8b zu den Octadiendiylpalladium-Komplexen 10a und 10b. Die

8a L=PMe_3
8b L=PCy_3

10a L=PMe_3
10b L=PCy_3

Struktur von 10a wurde sowohl durch NMR-Untersuchungen als auch durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

2. Es konnte gezeigt werden, daß bei dieser Reaktion zuerst ein zweikerniger Komplex 9a bzw. 9b gebildet wird, der dann mit Butadien zu 10a bzw. 10b reagiert. Die Röntgenstrukturanalyse von 9c

8

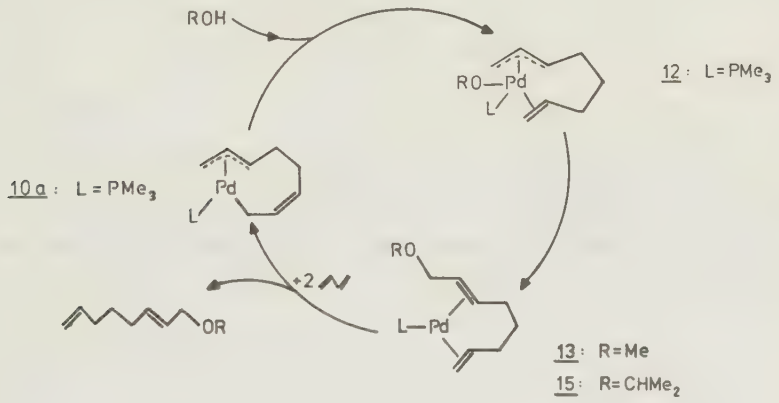
a: L=PMe_3
b: L=PCy_3
c: L=PPh_3

9

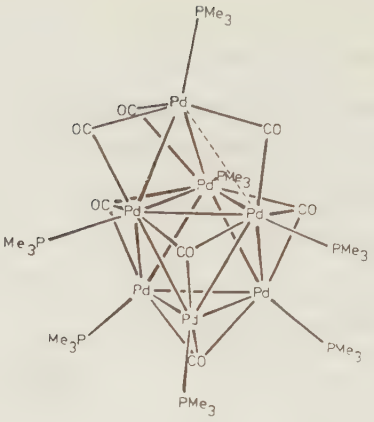
zeigt, daß im Kristall die verbrückenden Allylgruppen angenähert in η^1,η^2-Anordnung vorliegen.

3. Die Reaktion der Octadiendiylverbindung 10a mit Alkoholen erfolgt in zwei Stufen: Zunächst wird ein (η^2,η^3-Octadienyl)-Komplex 12 (R=Me) gebildet, der sich durch intramolekulare nucleophile Substitution in den (η^2,η^2-1-Alkoxy-2,7-octa-

dien)-Komplex 13 umlagert. Reaktion des Isopropylderivates 15 ($R=Pr^i$) mit Butadien führt wieder zur Octadiendiylverbindung 10a zurück. In Anlehnung an diese Reaktionsfolge läßt sich der folgende katalytische Zyklus für die Telomerisierung von Butadien mit Alkoholen formulieren:



4. 10a reagiert mit CO unter Freisetzung von Butadien zur Clusterverbindung $[Pd_7(CO)_7(PMe_3)_7]$, in der die Anordnung der sieben Palladiumatome in Form eines ´monocapped - octahedron´ durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde.


PMe3
OC
Pd
CO
Me3P
Pd
Pd
Pd

VII. Experimenteller Teil

1. Darstellung und Reinigung der Ausgangsstoffe

Fast alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten metallorganischen Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Daher wurden alle Operationen unter Schutzgas (Argon) durchgeführt.

Lösungsmittel

Pentan, Ether und Toluol wurden vorgetrocknet und über K/Na-Legierung destilliert. Methanol wurde mit Mg versetzt, am Rückfluß erhitzt und abdestilliert. Deuterierte Lösungsmittel wurden in der gleichen Art absolutiert.

Gase

Wasserstoff (Messer-Griesheim, 99.9%) und Kohlenmonoxid (BASF 99.3%) wurden ohne Reinigung verwendet. Butadien wurde bei $0^{\circ}C$ mit Monoethoxydiethylaluminium gerührt und dann abdestilliert.

Phosphorhaltige Liganden

Tricyclohexylphosphan wurde durch Umsetzung von PCl_3 mit Cyclohexylmagnesiumchlorid dargestellt.[59] Trimethylphosphan wurde aus seinem Hydrochlorid durch Umsetzung mit KOH erhalten. DCPE [60] und DMPE [61] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Triphenylphosphan war im Institut vorrätig und wurde

unter Argonatmosphäre umkristallisiert.

Grignardverbindungen

Allyl- und 2-Methylallylmagnesiumchlorid wurden nach Literaturangaben dargestellt.[62] Allylchlorid (Solvay) und 2-Methylallylchlorid (Shell) wurden über P_2O_5 getrocknet und destilliert. Magnesium (Ventron) wurde in der käuflichen Form verwendet.

Metallchloride

$SnCl_2$ (Ventron) wurde unter Argon aufbewahrt. $PdCl_2$ (Heraeus) wurde direkt verwendet.

Darstellung von Übergangsmetallverbindungen:

$[PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_2$ und $[PdCl(\eta^3\text{-}2\text{-}MeC_3H_4)]_2$ wurden nach Literaturangaben durch Reduktion von $PdCl_2$ in Gegenwart des entsprechenden Allylchlorids mit $SnCl_2$[63] oder CO[64] dargestellt. $[Pd(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2]$ und $[Pd(\eta^3\text{-}2\text{-}MeC_3H_5)_2]$ wurden durch Umsetzung von $[PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_2$ bzw. $[PdCl(\eta^3\text{-}2\text{-}MeC_3H_4)]_2$ bei $-50^{\circ}C$ in Ether mit einer etherischen Lösung von Allyl- bzw. 2-Methylallylmagnesiumchlorid dargestellt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im HV isolierte man die reinen Allyl- bzw. 2-Methylallylverbindungen durch Sublimation bei RT in Ausbeuten von ca. 80%. Die Phosphanaddukte $[Pd(\eta^1,\eta^3\text{-}C_3H_5)_2(L)]$ 8a-c und $[Pd(\eta^3\text{-}C_3H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_5)]$ wurden nach Literaturangaben dargestellt.[16,64]

2. Analysenverfahren:

Elementaranalysen wurden von der Firma Dornis u. Kolbe (Mikroanalytisches Laboratorium), Mülheim-Ruhr, durchgeführt.

Bestimmung der komplexgebundenen Liganden:

a) mit CO:

Eine abgewogene Menge des Komplexes wurde in einem geeigneten Lösungsmittel suspendiert und an der Gasbürette unter CO-Atmosphäre gerührt. Nach Beendigung der Aufnahme wurden die gasförmigen Reaktionsprodukte in eine evakuierte Gasampulle überführt und massenspektroskopisch untersucht (siehe Gasanalyse). Die flüssigen Bestandteile wurden umkondensiert, gewogen und gaschromatographisch untersucht.

b) mit Triphenylphosphan:

Zu einer abgewogenen Menge des Komplexes in Toluol wurde an der Gasbürette ein Überschuß Triphenylphosphan gegeben. Nach beendeter Reaktion wurde die Mischung wie oben angegeben aufgearbeitet.

c) mit H_2:

Eine abgewogene Menge des Komplexes wurde mit einer katalytischen Menge an $[Ni(COD)_2]$ in Toluol suspendiert und an der Gasbürette unter H_2-Atmosphäre gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde wie oben angegeben aufgearbeitet.

Spektroskopische Messungen

^{13}C-NMR-Spektren wurden bei 25.2MHz an dem Gerät Varian XL 100 AFT gemessen. Chemische Verschiebungen sind in ppm bezogen auf TMS angegeben.

^{1}H-NMR-Spektren wurden bei 80MHz an dem Gerät Bruker WP 80 FT und bei 400MHz an dem Gerät Bruker WH 400 FT gemessen. Chemische Verschiebungen sind in ppm bezogen auf TMS angegeben.

^{31}P-NMR-Spektren wurden bei 32.4MHz an dem Gerät Bruker WP 80 FT gemessen. Chemische Verschiebungen sind auf H_3PO_4 (externer Standard) bezogen.

Raman-Spektren wurden bei tiefen Temperaturen in einer rotierenden Küvette an einem Coderg-T-800-Spektrometer aufgenommen. Es wurde ein Krypton-Laser verwendet. Die Wellenlänge der Erregerlinie betrug 6.471Å.

IR-Untersuchungen wurden an den Perkin-Elmer-Spektrometern 521 und 125 durchgeführt.

Massenspektren wurden mit dem Gerät Varian CH 5 gemessen

Gasanalysen wurden durch Regressionsanalysen der mit einem CEC-103-Spektrometer aufgenommenen MS-Spektren ermittelt.

GC/MS-Kopplungen wurden mit einem an ein Atlas/Varian CH 4 MS-Gerät angeschlossenen Varian 1440-1 GC-Gerät durchgeführt.

3. Darstellung und Reaktionen von $[Pd(\eta^1,\eta^3\text{-}C_8H_{12})(PMe_3)]$ 10a:

3.1. Darstellung:

Zu einer Lösung von 6.63g $[Pd(\eta^3\text{-}2\text{-}MeC_3H_4)_2]$ (30.6mmol) in 90ml Ether wurden bei -40°C 2.33g Trimethylphosphan (30.6mmol;3.2ml) und 90ml Butadien gegeben. Die Lösung wurde in einen auf -30°C vorgekühlten, mit Rührkern versehenen Autoklaven gehebert, der verschlossen und unter Rühren sieben Tage lang bei Raumtemperatur gehalten wurde (2.5bar). Nach Beendigung der Reaktion wurde der Autoklav auf -15°C gekühlt und die Reaktionslösung aus dem Autoklaven auf eine D4-Kühlmantelfritte gehebert. Nach der Filtration wurde die zitronenartig riechende Lösung auf -78°C abgekühlt. Die auskristallisierte Verbindung wurde nach einem Tag isoliert und die gelben Kristalle bei -30°C am HV getrocknet. Es ergaben sich 2.11g analytisch reines Produkt. Aus der Mutterlauge ließen sich durch Einengen bis zur Trockene und nochmaliges Umkristallisieren aus Ether/Butadien (1:1) weitere 3.29g 10a gewinnen. Die Gesamtausbeute betrug 5.40g (18.6mmol;61% d.Th.).

Charakterisierung:

Elementaranalyse: $PdPC_{11}H_{21}$

	Pd	P	C	H
ber.	36.60%	10.65%	45.45%	7.30%
gef.	37.04%	10.73%	45.91%	6.23%

Ramanspektrum: (-50°C)

ν(C=C)	1606cm^{-1}
ν(allyl)	1520, 1380, 1200 und 880cm^{-1}

^{31}P-NMR-Spektrum:

δ(-30°C, d_8-Toluol)=-14.1

^{13}C-NMR-Spektrum: siehe Abschnitt I.1.,S.9

^{1}H-NMR-Spektrum: siehe Abschnitt I.1.,S.11

Massenspektrum:

m/e	290	Molekülion(sehr schwach)
m/e	236	$M^+-C_4H_6$
m/e	76	PMe_3
m/e	54	C_4H_6

Der Molekülpeak ist nur bei starker Vergrößerung (*30) zu erkennen. Auffallend ist die hohe Intensität der Masse 54 (Butadien), während C_8-Fragmente gar nicht zu erkennen sind.

Röntgenstrukturanalyse: siehe Abschnitt V.1.,S.41

3.2. Reaktionen von 10a:

3.2.1. mit CO:

774mg 10a (2.66mmol) wurden bei -78°C in 3ml Toluol suspendiert und an der Gasbürette unter CO-Atmosphäre gerührt. Bei -30°C wurden innerhalb zwölf Stunden 62ml CO aufgenommen (0.96mol CO/Pd). Eine Gasprobe wurde entnommen und die flüchtigen Bestandteile am HV umkondensiert (2.650g). In der Gasphase wurden 162mg (2.99mmol) Butadien nachgewiesen. Weitere 69mg Butadien (1.27mmol) konnten im GC des Kondensats nachgewiesen werden. Neben Butadien fanden sich im GC Spuren von C_8-Kohlenwasserstoffen. Die Gesamtausbeute an Butadien betrug 231mg (4.26mmol;80% d.Th.).

Der nach dem Abkondensieren verbleibende Rückstand 11, ein dunkelrotes Pulver, wurde aus siedendem Benzol umkristallisiert.

Charakterisierung von 11:

Elementaranalyse: $[PdPC_4H_9O]_x$

	Pd	P	C	H	O
ber.	50.55%	14.71%	22.82%	4.32%	7.60%
gef.	50.62%	14.78%	22.89%	4.25%	7.46% (Differenz)

IR-Spektrum: (KBr)

ν(C=O) 1685, 1750, 1770, 1800 und 1825cm^{-1}

$\nu(CH_3)$ 2890 und 2950cm^{-1}

Röntgenstrukturanalyse: siehe Abschnitt V.2.,S.53

3.2.2. mit CO in Methanol:

1.550g 10a (5.33mmol) nahmen in 20ml Ether/Methanol (1:1) bei -80°C innerhalb von 30min. 126ml CO auf (5.18mmol;0.97mol CO/Pd). In der Gasanalyse konnte kein Butadien nachgewiesen werden. Die flüchtigen Bestandteile wurden bei 80°C am ÖV umkondensiert und dann bei Normaldruck der Ether abdestilliert. In 7.84g Kondensat konnten gaschromatographisch nachgewiesen werden:

Octatrien-1,3,7 (cis und trans)	34mg	0.41mmol
3-Methoxy-1,7-octadien	33mg	0.24mmol
1-Methoxy-cis,2.7-octadien	17mg	0.12mmol
1-Methoxy-trans,2,7-octadien	225mg	1.60mmol
		2.37mmol

3.2.3. mit Methanol:

Die spektroskopischen Untersuchungen zum Verlauf der Reaktion von 10a mit Methanol sind in Abschnitt II.5.,S.16 beschrieben.

0.872g 10a (3.00mmol) wurden in 20ml Ether bei -30°C gelöst und unter Rühren 1ml Methanol zugegeben. Nach 12h wurde die Lösung am HV eingeengt, wobei sich ein rotes Öl ergab. Das Öl wurde in wenig Ether wieder gelöst und bei -30°C über Florisil (Roth) filtriert. Die gelbe Lösung wurde bei -30°C am HV eingeengt, wobei 0.484g

13 in Form einer gelben Festsubstanz erhalten wurden (1.58mmol;52.7% d.Th.).

Charakterisierung von 13:

Elementaranalyse: $PdPC_{12}H_{25}O$

	Pd	P	C	H	O	
ber.	33.00%	9.60%	44.69%	7.83%	4.96%	
gef.	32.91%	9.60%	44.74%	7.93%	4.82%	(Differenz)

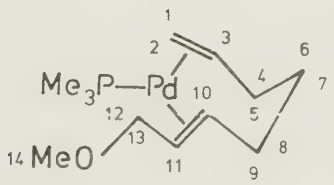
Ramanspektrum: (-40°C)

1500, 1440, 1410 und 1230cm^{-1}

^{31}P-NMR-Spektum: siehe Abschnitt II.5., S.17

^{13}C-NMR-Spektrum: siehe Abschnitt II.5., S.20

^{1}H-NMR-Spektrum: (-40°C, d_8-Toluol, 400MHz)



^1H	δ[ppm]	J[Hz]
1	3.10	$J_{1,2}=0.5; J_{1,3}=8.6$
		$J_{1,P}=7.0$
2	2.85	$J_{2,3}=12.9; J_{2,P}=5.7$
3	3.8	
4,8	2.57,2.54	
		$J_{4,5}$ $J_{8,9}=16.5$
		$J_{4,6}$ $J_{8,6}=3.0$
		$J_{4,7}$ $J_{8,7}=3.5$
		$J_{4,P}$ $J_{8,P}=10.0$
		$J_{8,10}=2.5$
5,9	0.8,0.8	
		$J_{5,6}$ $J_{9,6}=13.5$
		$J_{5,7}$ $J_{9,7}=3.5$
6	1.77	$J_{6,7}=13.5$
7	1.89	
10	3.61	$J_{10,11}=11.2; J_{10,P}=5.7$
11	3.8	$J_{11,12}=4.1; J_{11,13}=9.9$
12	4.36	$J_{12,13}=10.3$
13	3.26	
14	3.38	

3.2.4. mit Isopropanol:

1.350g 10a (4.64mmol) wurden bei -25°C in 20ml Ether gelöst. Unter Rühren wurden dann 6ml Isopropanol zugegeben. Nach 12h änderte sich die Farbe der Lösung von gelb auf orange. Die Lösung wurde dann bei -30°C über Florisil filtriert, am HV bei -30°C

eingeengt und der resultierende hellgelbe Rückstand getrocknet. Es ergaben sich 1.006g 15 (2.87mmol;61.8% d.Th.).

Charakterisierung von 15:

Elementaranalyse: $PdPC_{14}H_{29}O$

	Pd	P	C	H	O
ber.	30.33%	8.83%	47.93%	8.35%	4.56%
gef.	30.31%	8.75%	47.86%	8.18%	4.90% (Differenz)

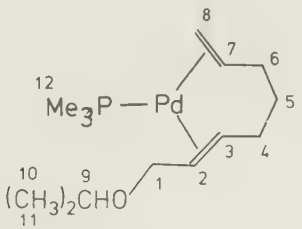
Ramanspektrum:

Die Aufnahme eines Tieftemperaturramanspektrums war wegen Fluoreszenz nicht möglich.

^{31}P-NMR-Spektrum:

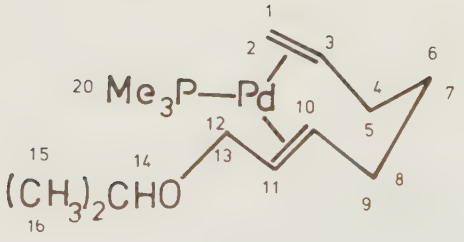
$\delta(-30^{o}C;d_8\text{-Toluol})=25.3$

^{13}C-NMR-Spektrum: $(-30^{o}C;d_8\text{-Toluol})$



^{13}C	δ[ppm]	J_{PC}[Hz]
1	71.37	8.2
2	69.00	5.2
3	75.52	13.6
4	33.06	8.9
5	31.21	3.2
6	32.62	3.7
7	75.90	11.7
8	54.08	3.7
9	69.58	-
10	22.96	-
11	22.31	-
12	18.51	16.5

^{1}H-NMR-Spektrum: (-35°C;d_8-Toluol;400MHz)



^1H	δ[ppm]	J[Hz]
1	3.06	$J_{1,2}$=1.1;$J_{1,2}$=8.7
		$J_{1,P}$=6.9
2	2.80	$J_{2,3}$=12.8;$J_{2,P}$=5.7
3	3.83	
4,8	2.53,2.50	
		$J_{4,6}$ $J_{8,6}$=3.1
		$J_{4,7}$ $J_{8,7}$=3.4
		$J_{8,10}$=2.6
5,9	0.85,0.81	
		$J_{5,6}$ $J_{9,6}$=13.1
		$J_{5,7}$ $J_{9,7}$=3.4
		$J_{9,10}$=11.1;$J_{9,11}$=3.1
6	1.75	$J_{6,7}$=-13.6
7	1.88	
10	3.64	$J_{10,11}$=11.1;$J_{10,P}$=5.7
11	3.85	$J_{11,12}$=4.4;$J_{11,13}$=9.4
12	4.18	$J_{12,13}$=10.0
13	3.46	
14	3.73	$J_{14,15}$=6.0;$J_{14,16}$=6.1
15	1.19	
16	1.24	
20	1.02	$J_{20,P}$=6.3

Reaktion von 15 mit Butadien:

573mg 15 (1.63mmol) wurden bei -10°C in 20ml Ether gelöst und 20ml

Butadien zugegeben. Innerhalb einer Stunde färbte sich die orangefarbene Lösung gelb. Die Lösung wurde bei -30°C filtriert und am HV zur Trockene eingeengt. Dabei ergaben sich 243mg 10a (0.84mmol;51.3% d.Th.).

4. Darstellung und Reaktionen von $[Pd(\eta^1,\eta^3\text{-}C_8H_{12})(PCy_3)]$ 10b

4.1. Darstellung:

a) aus $[Pd(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2]$

Zu einer Lösung von 3.83g $[Pd(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2]$ (20.3mmol) in 80ml Ether wurden bei -30°C unter Rühren 5.60g Tricyclohexylphosphan gegeben. Nach kurzer Zeit bildete sich eine weiße Suspension von $[Pd(\eta^1,\eta^3\text{-}C_3H_5)_2(PCy_3)]$ 8b. Zu dieser Suspension wurden 80ml Butadien gegeben und die Mischung in einen vorgekühlten, mit Rührkern versehenen 200ml-Autoklaven gehebert. Der Autoklav wurde verschlossen und für sieben Tage unter Rühren auf 50°C erhitzt. Nach sieben Tagen wurde der Autoklav auf -30°C gekühlt, geöffnet und eine hellgelbe Suspension herausgehebert. Diese Suspension wurde bei -30°C über eine D4-Fritte filtriert und der Rückstand bei -30°C zuerst an der Ölpumpe, dann am HV getrocknet. Bei 0°C wurde er in möglichst wenig THF gelöst und noch einmal über eine D4-Fritte filtriert, um metallisches Palladium zu entfernen. Das Filtrat wurde bei -20°C im HV bis zur Trockene eingeengt und der Rückstand für einige Stunden am HV getrocknet. Es ergaben sich 6.84g eines gelben Pulvers (13.8mmol;69.0% d.Th.).

Aus dem ersten Filtrat wurde bei Raumtemperatur das Butadien verdampft und dann der Ether bei 40°C Badtemperatur abdestilliert. Von der übrigbleibenden gelben Suspension wurden die flüchtigen Bestandteile bis 60°C am HV abkondensiert (19.0g). Im Kondensat ließen sich neben Spuren unidentifizierter C_8-Kohlenwasserstoffe folgende Produkte gaschromatographisch nachweisen:

Vinylcyclohexen	2.3g	20.9mmol
cis-Octatrien-1,3,7	2.7g	25.0mmol
trans-Octatrien-1,3,7	2.8g	25.9mmol

b) aus $[Pd(\eta^3\text{-}C_3H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_5)]$

0.934g $[Pd(\eta^3\text{-}C_3H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_5)]$ (4.12mmol) und 1.209g Tricyclohexylphosphan (4.31mmol) wurden in 40ml Ether gelöst und auf -50°C gekühlt. Nach einstündigem Rühren, bei dem sich ein orangeroter Niederschlag gebildet hatte, wurden 40 ml Butadien zugegeben. Die Suspension wurde in einen vorgekühlten Autoklaven gehebert, der Autoklav verschlossen und sieben Tage lang bei 50°C gerührt. Anschließend wurde der Autoklav auf -10°C gekühlt, die dunkelorangefarbene Flüssigkeit herausgehebert und über eine D4-Kühlmantelfritte bei -10°C filtriert. Das Filtrat wurde bei -30°C eingeengt, bis sich ein gelber Niederschlag bildete. Nach einem Tag bei -78°C wurde der entstandene Niederschlag bei -78°C über eine D4-Kühlmantelfritte abfiltriert. Der Niederschlag wurde mit kaltem Pentan gewaschen und bei -30°C zuerst an der Ölpumpe, dann am HV getrocknet. Es ergaben sich 1.350g des Produkts (2.72mmol;66.2% d.Th.).

Charakterisierung:

Elementaranalyse: $PdPC_{26}H_{45}$

	Pd	P	C	H
ber.	21.49%	6.26%	63.07%	9.18%
gef.	21.52%	6.23%	63.12%	9.09%

Ramanspektrum: (-50°C)

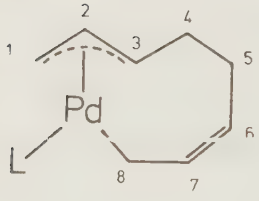
ν(C=C) 1607cm^{-1}

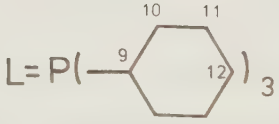
ν(allyl) 1520, 1030 und 850cm^{-1}

^{31}P-NMR-Spektrum:

δ(-30°C;d_8-Toluol)=-43.9

^{13}C-NMR-Spektrum: (-30°C,d_8-Toluol)

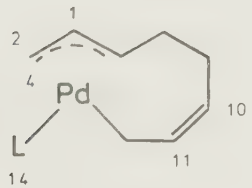




^{13}C	δ[ppm]	J_{PC}[Hz]
1	56.03	-
2	114.85	3.0
3	69.79	27.5
4,5	24.86,24.93	-,3.7
6	107.29	-
7	134.51	-
8	10.07	10.3
9	35.71	17.7
10	30.41	-
11	27.83	10.4
12	26.91	-

^{1}H-NMR-Spektrum: (RT,d_8-Toluol,80MHz)

^{1}H	δ[ppm]
1	4.18 (m)
2	3.36 (d)
4	2.47 (m)
10	4.82 (m)
11	6.40 (m)
14	1.0-2.1 (m)



L = PCy_3

4.2. Reaktionen von 10b:

4.2.1. mit Acetaldehyd:

1.260g 10b (2.55mmol) wurden in 50ml Ether bei -50°C suspendiert. Dann wurden 5ml Acetaldehyd zugetropft und die Temperatur auf 0°C erhöht. Dabei ging 10b in Lösung. Nach erfolgter Reaktion wurde bei -30°C filtriert und am HV eingeengt. Der Rückstand wurde nochmals in Pentan aufgenommen, bei -30°C filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Dabei ergaben sich 0.923g einer gelben niedrig schmelzenden Verbindung 16 (1.71mmol;67.2% d.Th.).

Charakterisierung von 16:

Elementaranalyse: $PdPC_{28}H_{49}O$

	Pd	P	C	H	O	
ber.	19.74%	5.74%	62.37%	9.18%	2.97%	
gef.	19.61%	5.78%	62.29%	9.33%	2.99%	(Differenz)

Ramanspektrum:

Die Aufnahme eines Tieftemperaturramanspektrums war infolge von Fluoreszenz nicht möglich.

^{31}P-NMR-Spektrum: (-30°C;d_8-Toluol)

2 Signalgruppen bei 33.9-34.2ppm
und 35.6-35.8ppm

4.2.2. mit Phenylisocyanat:

1.340g 10b (2.71mmol) wurden bei -30°C in 50ml Ether suspendiert und unter Rühren 0.3ml Phenylisocyanat zugegeben. Nach zwölfstündigem Rühren wurde die etwas heller gewordene Suspension über eine D4-Fritte abfiltriert, der Rückstand mit Pentan gewaschen und bei -30°C am HV getrocknet. Es ergaben sich 1.151g 17 in Form eines hellgelben Pulvers (1.87mmol;69.2% d.Th.).

Charakterisierung von 17:

Elementaranalyse: $PdPC_{33}H_{50}NO$

	Pd	P	C	H	N	O
ber.	17.32%	5.11%	64.53%	8.22%	2.28%	2.60%
gef.	17.11%	4.86%	64.49%	8.22%	5.32%	(Differenz)

Ramanspektrum: (-40°C)

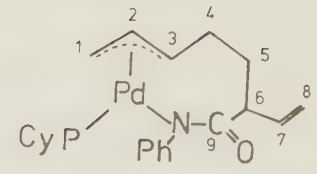
ν(C=C) 1635 und 1000cm^{-1}
ν(C=N oder C=O) 1600cm^{-1}
ν(allyl) 1530, 1030 und 825cm^{-1}

^{31}P-NMR-Spektrum:

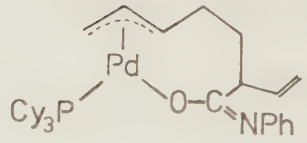
δ(-30°C;d_8-Toluol)=37.6

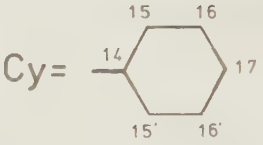
^{13}C-NMR-Spektrum: (-30°C;d_8-THF)

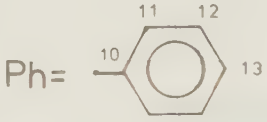
^{13}C	δ[ppm]	J_{PC}[Hz]
1	40.8	
2	112.4	2.2
3	108.0	22.0
4,5	31.0,30.4	
6	53.8	
7	144.2	
8	111.9	
9	173.9	
10	154.2	
11,12	128.6,127.8	
13	121.9	
14	34.9	17.0
15	31.3	
15´	29.9	
16,16´	28.4	10.4
17	27.1	



oder







5. Katalytische Reaktion von Butadien mit MeOD:

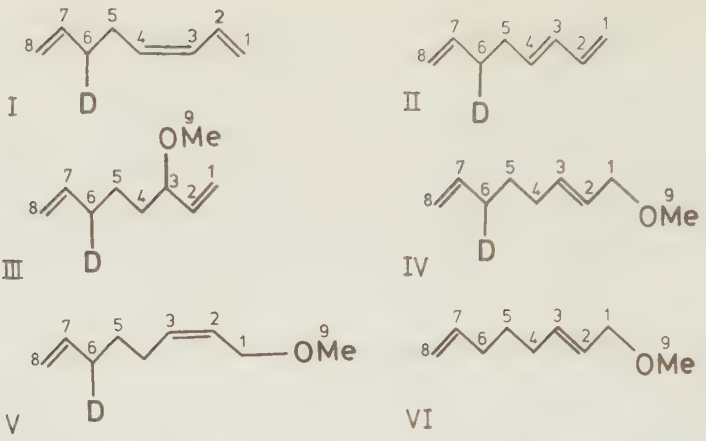
410mg 10b (0.83mmol), 16.5g MeOD (0.5mol) und 54g Butadien (1mol) wurden in einen vorgekühlten, mit Rührkern versehenen, Autoklaven gehebert. Der Autoklav wurde verschlossen und unter Rühren auf 70°C erhitzt. Innerhalb einer Stunde fiel der Druck auf 1bar. Der Autoklav wurde geöffnet, die Lösung herausgehebert und umkondensiert (48g). Laut Gaschromatogramm waren fünf Komponenten enthalten. Die Ergebnisse der GC/MS-Kopplung zeigt die folgende Tabelle:

Substanz	I	II	III	IV	V
M^+	108	108	140	140	140
	109	109	141	141	141
M^+ nach	114	114	144	144	144
Hydrierung	115	115	145	145	145

Durch präparative Gaschromatographie konnte das Gemisch in drei Fraktionen (I+II, III und IV+V) aufgetrennt werden, die ^{13}C-NMR-spektroskopisch untersucht wurden. Die ^{13}C-NMR-Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

^{13}C	I	II	III	IV	V	VI
1	117.17	115.08	116.97	73.37	68.33	73.40
2	132.53	137.50	139.28	127.03	126.78	127.08
3	129.95	131.91	83.09	134.42	133.40	134.30
4	131.75	134.45	34.97	31.78	27.08	31.83
5	27.22	32.03	24.62	28.43	28.84	28.55
6	33.45	33.13	33.42	32.94	32.94	33.35
7	138.26	138.26	138.92	138.80	138.80	139.79
8	115.08	115.08	114.76	114.85	114.82	114.82
9			56.19	57.63	57.90	57.56
$\Delta\delta(C_5)$	0.07	0.07	0.07	0.07	n.b	
$\Delta\delta(C_6)$	0.36	0.36	0.37	0.36	n.b	
$\%(d_1)$	60	60	83	83	n.b	
$J_{CD}(C_6)$	19.3	19.3	19.3	19.3	n.b	

Die Strukturzuordnung der Komponente III wurde noch unterstützt



durch Vergleich des Massenspektrums nach Hydrierung auf der Säule mit einem Eichspektrum von 3-Methoxy-octan.

6. Darstellung von $[Pd\{\mu\text{-}(\eta^3\text{-}C_3H_5)\}(PMe_3)]_2$ 9a:

1.694g $[Pd(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2]$ (9.0mmol) wurden bei -50°C in 30ml Ether gelöst und unter Rühren 0.683g PMe_3 (0.91ml;9.0mmol) zugegeben. Nach der Zugabe von 30ml Isopren wurde bei Raumtemperatur sieben Tage gerührt. Anschließend wurde über eine D4-Kühlmantelfritte abfiltriert und danach das Filtrat bei -30°C am HV zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wurde in wenig Ether aufgenommen und nochmals bei -30°C filtriert. Auf der Fritte blieb ein beiges Pulver, das bei -30°C am HV getrocknet wurde und aus analytisch reinem 9a bestand (0.833g;1.9mmol). Aus dem Filtrat ließen sich weitere 0.725g (1.6mmol) etwas verunreinigten Produktes gewinnen. Die Gesamtausbeute betrug 1.558g (4.48mmol;77.4% d.Th.).

Charakterisierung:

Elementaranalyse: $Pd_2P_2C_{12}H_{28}$

	Pd	P	C	H
ber.	47.59%	13.85%	32.23%	6.32%
gef.	47.71%	13.96%	32.31%	6.11%

Ramanspektrum: ($-40^{\circ}C$)

ν(allyl) 1500, 1380, 1235 und 855cm^{-1}

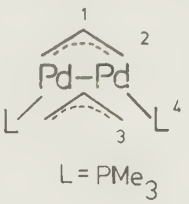
ν(Pd-Pd) 505 und 330cm^{-1}

^{31}P-NMR-Spektrum:

$\delta(-30^{\circ}C;d_8\text{-Toluol})=-22.3$

^{1}H-NMR-Spektrum: ($-30^{\circ}C;d_8$-Toluol)

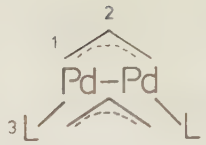
^{1}H	δ[ppm]		
1	3.88	(m)	$J_{1,2}=6.5;J_{1,3}=12;J_{1,P}=4$
2	2.68	(m)	$J_{2,P}=6$
3	1.72	(m)	
4	1.01	(m)	



L = PMe_3

^{13}C-NMR-Spektrum: ($-30^{\circ}C;d_8$-Toluol)

^{13}C	δ[ppm]	J_{CH}[Hz]
1	27.57 (t)	146
2	87.08 (d)	147
3	16.56 (q)	129



L = PMe_3

7. Darstellung und Reaktionen von $[Pd\{\mu\text{-}(\eta^3\text{-}C_3H_5)\}(PCy_3)]_2$ 9b:

7.1. Darstellung:

1.002g $Pd(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2$ (5.3mmol) und 1.508g PCy_3 (5.4mmol) wurden bei -30°C in 50ml Toluol gelöst. Diese Lösung wurde dann langsam auf Raumtemperatur gebracht, wobei sich ein feinkristalliner Niederschlag bildete. Dieser Niederschlag wurde dann abfiltriert, mit Toluol gewaschen und am HV getrocknet. Es ergaben sich 1.766g (2.1mmol;78% d.Th.) eines hellgelben Pulvers. Die Mutterlauge und die Waschlösung wurden vereinigt und am HV umkondensiert (85.6g). Das Kondensat wurde gaschromatographisch untersucht, wobei 184mg Hexadien-1,5 (2.1mmol;78% d.Th.) nachgewiesen werden konnten.

Charakterisierung:

Elementaranalyse: $Pd_2P_2C_{42}H_{76}$

	Pd	P	C	H
ber.	24.86%	7.24%	58.93%	8.97%
gef.	24.64%	6.89%	59.39%	9.00%

Ramanspektrum:

ν(allyl)	1505, 1385, 1235, 1008 und 845cm^{-1}
ν(PCy_3)	1445, 1390, 1025, 825, 790, 710 und 205cm^{-1}
ν(Pd-Pd)	505 und 322cm^{-1}

^{31}P-NMR-Spektrum:

$\delta(-30^{o}C;d_8\text{-Toluol})=32.0$

Massenspektrum:

Die Probe zersetzte sich und es konnten folgende Bruchstücke identifiziert werden.

m/e	280	PCy_3
m/e	188	$Pd(C_3H_5)_2$

7.2. Reaktion von 9b mit PPh_3:

0.311g 9b (0.36mmol) wurden mit 1.093g PPh_3 (4.1mmol) in 2ml Toluol bei Raumtemperatur einen Tag lang an der Gasbürette gerührt. Eine Gasprobe enthielt jedoch keine C_3-Kohlenwasserstoffe. Die flüssige Phase wurde abkondensiert (1.516g) und gaschromatographisch untersucht. Im GC ließen sich 19mg Hexadien-1,5 (0.23mmol;63% d.Th.) nachweisen.

8. Darstellung und Reaktionen von [$Pd(\eta^3-C_3H_5)(PPh_3)$] 9c:

8.1. Darstellung:

1.068g [$Pd(\eta^3-C_3H_5)_2$] (5.66mmol) wurden bei -40°C in 50ml Ether gelöst und 1.509g PPh_3 (5.75mmol) zugegeben. Die Lösung wurde 12h lang bei -40°C gerührt und dann auf Raumtemperatur gebracht. Dabei fiel ein feiner, gelber Niederschlag aus. Nach einem Tag bei Raumtemperatur wurde die überstehende Lösung abgehebert, der Niederschlag mit Pentan gewaschen und bei RT am HV getrocknet. Es ergaben sich 2.200g eines hellgelben Pulvers (2.68mmol;95% d.Th.).

Charakterisierung:

Elementaranalyse: $Pd_2P_2C_{42}H_{40}$

	Pd	P	C	H
ber.	25.97%	7.56%	61.56%	4.92%
gef.	25.95%	7.50%	61.60%	4.85%

Ramanspektrum:

ν(allyl)	1498, 1378, 1234 und 840cm^{-1}
ν(Phenyl)	1580, 1090, 1020 und 1000cm^{-1}
ν(Pd-Pd)	505 und 340cm^{-1}

^{31}P-NMR-Spektrum:

Da sich Lösungen von 9c bei RT schnell zersetzen, wurde die Probe

bei RT abgefüllt und bei -30°C vermessen.

$\delta(-30^{\circ}C;d_8\text{-Toluol})=31.1$

Massenspektrum:

Die Probe zersetzt sich. Es lassen sich folgende Bruchstücke identifizieren:

m/e	262	PPh_3
m/e	188	$[Pd(C_3H_5)_2]$
m/e	154	Ph-Ph

Röntgenstrukturanalyse: siehe Abschnitt V.3., S.67

8.2. Reaktionen von 9c:

8.2.1. mit CO:

960mg 9c (1.17mmol) wurden in 2.5ml Toluol suspendiert und an der Gasbürette unter CO-Atmosphäre gerührt. Innerhalb 12h wurden 65ml CO aufgenommen (2.67mmol;1.14mol CO/Pd). Dabei ging die gelbe Suspension in eine dunkelrote Lösung über. In der Gasanalyse konnten keine C_3-Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden. Die flüchtigen Bestandteile wurden am HV abkondensiert (2.001g) und eine GC-Analyse durchgeführt. Dabei konnten 66mg Hexadien-1,5 nachgewiesen werden (0.80mmol;68% d.Th.).

8.2.2. mit H_2:

632mg 9c (0.77mmol) und 18mg [Ni(COD)$_2$] (0.07mmol) wurden in 2ml Toluol unter Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Innerhalb eines Tages wurden 47ml H_2 (1.93mmol) aufgenommen. In der Gasanalyse konnten 50mg Propan (1.14mmol;74% d.Th.) nachgewiesen werden. Im Kondensat (1.808g) konnten 2mg Hexan (0.02mmol;3% d.Th.) und 15mg Cyclooctan (0.13mmol;95% d.Th.) nachgewiesen werden.

9. Darstellung und Reaktionen von [Pd(η^1-C_3H_5)$_2$(DCPE)] 21:

9.1. Darstellung:

6.7g [Pd(η^3-C_3H_5)$_2$] (35.5mmol) und 15.0g DCPE (35.3mmol) wurden bei -78°C in 200ml Ether suspendiert und drei Tage lang bei -25°C gerührt. wobei sich eine weiße Suspension bildete. Dann wurde über eine D4-Kühlmantelfritte abfiltriert, zweimal mit kaltem Ether gewaschen und bei -25°C am HV getrocknet. Es ergaben sich 19.7g 21 in Form eines gelblich weißen Pulvers (32.2mmol;91% d.Th.).

Charakterisierung:

Elementaranalyse: $PdP_2C_{32}H_{58}$

	Pd	P	C	H
ber.	17.41%	10.13%	62.88%	9.58%
gef.	17.29%	10.18%	62.96%	9.68%

Ramanspektrum: (-45°C)

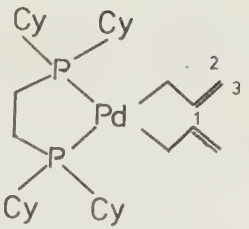
ν(C=C) 1595cm^{-1}

^{31}P-NMR-Spektrum:

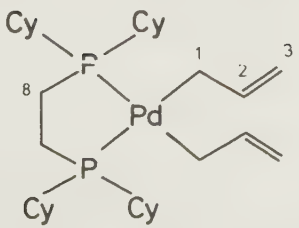
δ(-30°C;d_8-THF)=56.9
δ(RT;d_8-THF)=48.7

^{1}H-NMR-Spektrum: (-30°C;d_8-Toluol;80MHz)

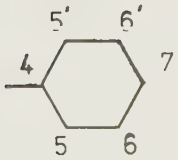
^{1}H	δ[ppm]	J[Hz]
1	6.25(m)	
2	4.56(m)	$J_{1,2}$=16.5
3	4.15(m)	$J_{1,3}$=9.5



^{13}C-NMR-Spektrum: (-10°C;d_8-THF)



Cy:



^{13}C	δ [ppm]	
1	-	(von den Cyclohexylsignalen überlagert)
2	147.6	
3	100.1	
4	35.4	
5	30.2	
5´	29.4	
6, 6´	27.9	
7	27.1	
8	23.1	

9.2. Reaktionen von 21:

9.2.1. mit H_2:

957mg 21 (1.57mmol) und 46mg $[Ni(COD)_2]$ (0.17mmol) wurden in 4ml Toluol bei Raumtemperatur unter H_2-Atmosphäre gerührt. Dabei wurden 102ml H_2 (4.2mmol) aufgenommen. In der Gasanalyse konnten 10mg Propan (0.22mmol;7% d.Th.) und eine Spur Hexan nachgewiesen werden. Die flüchtigen Bestandteile der Mischung wurden am HV umkondensiert und gaschromatographisch untersucht. In 3.545g Kondensat waren 94mg Hexan (1.06mmol;68% d.Th.) und 24mg Cyclooctan (0.22mmol;65% d.Th.) enthalten.

9.2.2. mit CF_3COOH:

Zu 1.085g 21 (1.78mmol) wurden an der Gasbürette bei -30°C 5ml Trifluoressigsäure getropft. Nach zwölfstündigem Rühren wurde ei-

ne Gasprobe entnommen, in der 63mg Propen (1.49mmol;41.9% d.Th.) nachgewiesen werden konnten.

9.2.3. mit Diisobutylaluminiumhydrid:

1.051g 21 (1.72mmol) und 0.61ml Diisobutylaluminiumhydrid (3.33mmol) wurden in 30ml Toluol bei -80°C an der Gasbürette zusammengegeben und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 2h wurde eine Gasprobe entnommen. In der Gasanalyse konnten 35ml Propen (1.44mmol;41.9% d.Th.) nachgewiesen werden.

10. Darstellung und Reaktionen von $[Pd_2\{\mu-(\eta^2,\eta^2-C_6H_{10})\}-(DCPE)_2]$ 22:

10.1. Darstellung:

2.83g $[Pd(\eta^3-C_3H_5)_2]$ (15.0mmol) und 6.52g DCPE (15.4mmol) wurden bei -80°C in 50ml Ether suspendiert. Dann wurde unter Rühren die Temperatur bis auf Raumtemperatur erhöht und 30h lang gerührt. Dabei bildete sich ein weißer Niederschlag, der über eine D_4-Fritte abfiltriert, mit Pentan nachgewaschen und am HV getrocknet wurde. Es ergaben sich 5.31g eines weißen Pulvers (5.2mmol;69.1% d.Th.).

Charakterisierung:

Elementaranalyse: $Pd_2P_4C_{58}H_{106}$

	Pd	P	C	H
ber.	18.66%	10.86%	61.09%	9.39%
gef.	19.12%	11.05%	60.63%	9.11%

10.2. Reaktionen von 22:

10.2.1. mit H_2:

881mg 22 (0.77mmol) und 27mg $[Ni(COD)_2]$ (0.1mmol) nahmen in 4ml Toluol innerhalb eines Tages bei RT 65ml H_2 auf (2.67mmol). In der Gasphase konnten 4mg Propan (0.08mmol) und 2mg n-Hexan (0.02mmol) nachgewiesen werden. Im Kondensat (3.487g) befanden sich laut GC-Analyse 50mg n-Hexan (0.58mmol), 4mg Cyclohexan (0.05mmol) und 21mg Cyclooctan (0.19mmol). Die Gesamtausbeute an n-Hexan betrug 52mg (0.60mmol;78.0% d.Th.).

10.2.2. mit CO:

843mg 22 (0.74mmol) nahmen in 5ml Toluol innerhalb eines Tages bei RT 63ml CO auf (2.59mmol;3.5mmol CO/Pd). In der Gasphase waren keine C_3- oder C_6-Kohlenwasserstoffe nachzuweisen. Im Kondensat (4.129g) konnten 52.6mg Hexadien-1,5 (0.64mmol;86.6% d.Th.) nachgewiesen werden.

11. Darstellung von $[Pd(\eta^1\text{-}C_3H_5)_2(DMPE)]$ 23:

3.33g $[Pd(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2]$ (17.7mmol) wurden bei -80°C in 50ml Ether

suspendiert und 2.65 DMPE (17.7mmol;2.9ml) unter Rühren zugetropft. Es bildete sich sofort ein hellbrauner Niederschlag. Es wurde noch über Nacht bei -78°C nachgerührt, dann ließ man den Niederschlag absitzen. Die überstehende Lösung wurde abgehebert, der Niederschlag zweimal mit kaltem Pentan nachgewaschen und am HV bei -78°C getrocknet. Es ergaben sich 4.06g eines hellbraunen Pulvers (12.0mml;67.7% d.Th.).

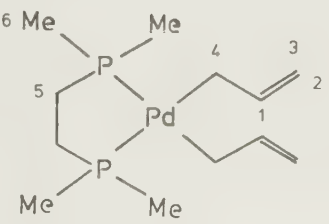
Charakterisierung:

Elementaranalyse: $PdP_2C_{20}H_{50}$

	Pd	P	C	H
ber.	31.41%	18.29%	42.55%	7.75%
gef.	31.41%	18.22%	42.46%	7.78%

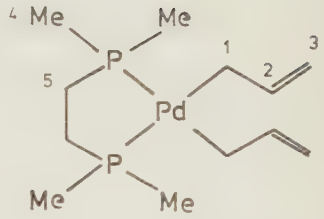
^{1}H-NMR-Spektrum: (-30°C, d_8-Toluol)

^{1}H	δ[ppm]	J[Hz]
1	6.74(m)	$J_{1,2}$=9.8; $J_{1,3}$=16.5
2	4.72(m)	$J_{1,4}$=8.5; $J_{1,P}$=2.5
3	5.06(m)	$J_{2,3}$=3.2; $J_{2,P}$=4.0
4	2.63(m)	$J_{4,P}$=9.0
5	0.86(d)	$J_{5,P}$=8.5
6	0.78(d)	$J_{6,P}$=16.0



^{13}C-NMR-Spektrum: (-30°C;d_8-Toluol)

^{13}C	[ppm]	J_{CH} [Hz]
1	25.47(t)	-
2	147.61(d)	145
3	100.27(t)	153
4	11.20(q)	-
5	27.47(t)	-



12. Darstellung von [Pd(η^1,η^3-2-MeC_3H_4)$_2$(DCPE)] 24:

1.405g [Pd(η^3-2-MeC_3H_4)$_2$] (6.49mmol) und 2.705g DCPE (6.40mmol) wurden in 50ml Ether suspendiert und zwei Tage lang bei -20°C gerührt. Der Niederschlag wurde bei -30°C abfiltriert und am HV getrocknet. Es ergaben sich 1.308g 24 (2.05mmol;32% d.Th.).

Charakterisierung:

Elementaranalyse: $PdP_2C_{34}H_{62}$

	Pd	P	C	H
ber.	16.46%	9.69%	63.87%	9.80%
gef.	16.75%	9.62%	63.59%	9.59%

^{31}P-NMR-Spektrum: (d_8-Toluol)

-30°C: δ=45.5

-90°C: AB-System

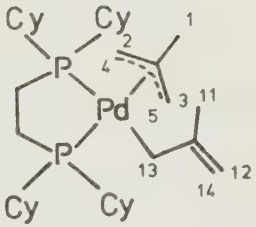
δ_A=48.7

δ_B=43.4

J_{AB}=70Hz

^{1}H-NMR-Spektrum: (-90°C;d_8-Toluol)

^{1}H	δ[ppm]
1	1.88
2	3.33
3	3.26
4	2.94
5	2.80
11	2.46
12	5.14
13	2.65
14	5.02



13. Darstellung und Reaktionen von [Pd(η^2-C_4H_6)(DCPE)] 25:

13.1. Darstellung:

3.49g 21 wurden in 50ml Ether/Butadien (1:1) bei 0°C zwei Tage lang gerührt. Dann wurde bei 0°C über eine D4-Kühlmantelfritte abfiltriert, zweimal mit Pentan gewaschen und am HV bei 0°C getrocknet. Es ergaben sich 2.72g (4.7mmol;81.7% d.Th.) 25 in Form eines fast weißen Pulvers.

Charakterisierung:

Elementaranalyse: $PdP_2C_{30}H_{54}$

	Pd	P	C	H
ber.	18.24%	10.62%	61.78%	9.35%
gef.	18.28%	10.60%	61.73%	9.52%

Ramanspektrum: (RT)

ν(C=C) $1604cm^{-1}$

IR-Spektrum: (RT,KBr)

ν(C=C) $1595cm^{-1}$

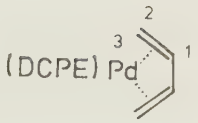
^{31}P-NMR-Spektrum: (d_8-THF)

Das Spektrum zeigt im gesamten Temperaturbereich von $-30^{\circ}C$ bis $-110^{\circ}C$ ein AB-System mit folgenden Verschiebungen :

T °C	δ(A)	δ(B)	J_{AB}[Hz]
-30	53.7	44.4	51.6
-60	54.0	44.5	49.7
-100	54.3	44.7	48.2
-110	54.3	44.8	47.6

^{1}H-NMR-Spektrum: (-30°;d_8-Toluol)

^{1}H	δ[ppm]	J[Hz]
1	5.55	$J_{1,2}$=8.5, $J_{1,3}$=13.5
2	3.92	$J_{2,P}$=3.5
3	4.12	$J_{3,P}$=3.5



^{13}C-NMR-Spektrum: siehe Abschnitt IV.3.,S.39

13.2. Reaktionen von 25:

13.2.1. mit H_2:

1.446g 25 (2.48mmol) und 16mg [Ni(COD)$_2$] (0.06mmol) in 5ml THF nahmen innerhalb von 16 Stunden 136ml Wasserstoff auf (5.6mmol). In der Gasphase wurden 27mg (0.47mmol) Butan nachgewiesen. Die flüchtigen Bestandteile wurden am HV umkondensiert (4.367g) und enthielten laut GC-Analyse 32mg Butan (0.55mmol). Die Gesamtausbeute an Butan betrug 59mg (1.01mmol;40.9% d.Th.).

13.2.2. mit CO:

0.995g 25 (1.71mmol) nahmen in 10ml THF innerhalb von zehn Stunden 66ml CO auf (2.72mmol;1.59 CO/Pd). In der Gasphase ließen sich 10mg Butadien (0.19mmol) nachweisen. Im Kondensat (7.597g) waren weitere 35 mg Butadien (0.65mmol) enthalten. Die Gesamtausbeute an Butadien betrug 45mg (0.84mmol;49.1% d.Th.).

13.2.3. mit Acetylendicarbonsäuredimethylester:

1.203g 25 (2.06mmol) und 0.25ml $MeO_2CC{\equiv}CCO_2Me$ (0.29g;2.06mmol) wurden für 12 Stunden bei RT in 50ml Ether gerührt. Es entsteht eine rote Lösung, die über eine D_4-Fritte abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingeengt und am ÖV bei RT getrocknet. Es ergaben sich 1.068g 26 in Form eines leicht rosa gefärbten Pulvers (1.62mmol;78.5% d.Th.).

Charakterisierung von 26:

Elementaranalyse: $PdP_2C_{32}H_{54}O_4$

	Pd	P	C	H	O	
ber.	15.85%	9.23%	57.26%	8.13%	9.54%	
gef.	16.16%	9.40%	56.56%	7.99%	9.89%	(Differenz)

IR-Spektrum: (KBr)

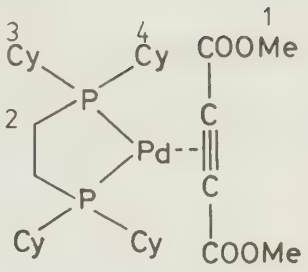
ν(C=O) 1665, 1690cm^{-1}
ν(C≡C) 1785cm^{-1}

^{31}P-NMR-Spektrum:

δ(RT;d_8-Toluol)=64.5

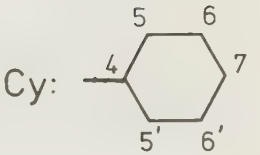
^{1}H-NMR-Spektrum: (RT;d_8-Toluol;80MHz)

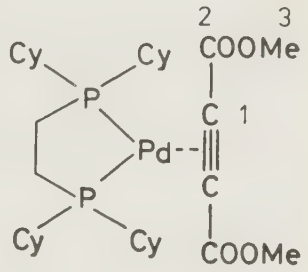
^{1}H	δ[ppm]	J[Hz]
1	3.56(s)	
2	1.39(d)	$J_{2,P}$=9.5
3	1.14(m)	
4	1.57(m)	



^{13}C-NMR-Spektrum: (RT;d_8-THF)

^{13}C	δ[ppm]	$J_{PC}+J_{PC'}$[Hz]
1	122.1	72.4
2	167.9	31.1
3	51.0	-
4	35.7	16.9
5	30.5	6.7
5'	30.0	-
6	28.0	11.1
6'	27.9	12.8
7	27.0	-
8	22.7	37.8





13.2.4. mit Methanol:

Zu 4.5ml einer bei RT gesättigten Lösung von 25 in d_8-THF wurden bei -80°C 0.5ml Methanol gegeben. Von dieser Lösung wurden folgen-

de Spektren aufgenommem:

^{31}P-NMR-Spektrum:

Bei 0°C erscheinen ausschließlich die Signale eines AB-Systems:

$\delta(A)=67.7$

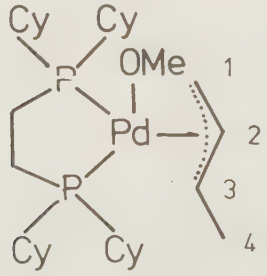
$\delta(B)=75.7$

$J_{AB}=24.1$Hz

^{13}C-NMR-Spektrum:

Außer den Signalen des Liganden und des Methanols sind vier Signale zu beobachten, die auf eine η^3-1-Methylallylgruppe schließen lassen:

^{13}C	δ[ppm]	J_{PC}[Hz]
1	88	28(trans-Kopplung)
2	122	
3	60	28(trans-Kopplung)
4	19	



Literaturverzeichnis

1a) G.Wilke et al.
Angew.Chem., 75, 10 (1963)

b) P.W.Jolly und G.Wilke
The Organic Chemistry of Nickel, Vol. 1, 2
Academic Press, New York (1974/1975)

2) B.Büssemeier
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1973)

3a) G.Wilke et al.
Angew.Chem., 78, 157 (1966)

b) W.Keim
Dissertation, TH Aachen (1963)

4a) S.Takahashi, T.Shibano und N.Hagihara
Tetrahedron Letters, 2451, (1967)

b) S.Takahashi, H.Yamazaki und N.Hagihara
Bull.Chem.Soc.Jpn., 41, 254 (1968)

c) S.Takahashi, T.Shibano und N.Hagihara
Bull.Chem.Soc.Jpn., 41, 454 (1968)

5a) J.Tsuji
Organic Syntheses with Palladium Compounds
Springer, Berlin (1980)

b) J.Tsuji
Adv.Organomet.Chem., 17, 141 (1979)

c) J.Tsuji
Acc.Chem.Res., 6, 8 (1973)

d) B.M.Trost
Tetrahedron, 33, 2615 (1977)

6a) E.J.Smutny
J.Am.Chem.Soc., 89, 6793 (1967)

b) E.J.Smutny
Ann.N.Y.Acad.Sci., 294, 125 (1973)

c) W.Keim in
Transition Metals in Homogeneous Catalysis
G.N.Schrauzer(Editor),
Dekker, New York (1971)

7a) J.Tsuji
Ann.N.Y.Acad.Sci., 333, 250 (1980)

b) J.Tsuji
Top.Curr.Chem., 91, 29 (1980)

c) J.Tsuji, I.Shimizu, H.Suzuki und Y.Naito
J.Am.Chem.Soc., 101, 5070 (1979)

8) D.Commereuc und Y.Chauvin
Bull.Soc.Chim.Fr., 652 (1974)

9) K.Takahashi, A.Miyake und G.Hata
Bull.Chem.Soc.Jpn., 45, 1183 (1972)

10a) G.K.Barker, M.Green, J.A.K.Howard, J.L.Spencer und F.G.A.Stone
J.Am.Chem.Soc., 98, 3373 (1976)

b) G.K.Barker, M.Green, J.A.K.Howard, J.L.Spencer und F.G.A.Stone
J.Chem.Soc.Dalton Tr., 1839 (1978)

11) T.S.Cameron, M.L.H.Green, H.Munataka, C.K.Prout und M.J.Smith
J.Coord.Chem., 2, 43 (1972)

12) A.Sen und J.Halpern
Inorg.Chem., 19, 1073 (1980)

13a) M.Green, J.A.K.Howard, J.L.Spencer und F.G.A.Stone
J.Chem.Soc.Dalton Tr., 271 (1977)

b) R.M.Atkins, R.Mackenzie, P.L.Timms und T.W.Turney
J.Chem.Soc.Chem.Comm., 764 (1975)

14a) B.Bogdanovic
Dissertation, TH Aachen (1962)

b) siehe 16)

c) A.N.Nesmeyanov, L.S.Isaeva, L.N.Lorens, A.M.Vainberg
und Yu.S.Nekrasov
Proc.Acad.Sci.USSR, 205, 678 (1972)

15) J.K.Becconsall, B.E.Job und S.O´Brien
J.Chem.Soc.(A), 423 (1967)

16) B.Henc, P.W.Jolly, R.Salz, S.Stobbe, G.Wilke, R.Benn, R.Mynott,
K.Seevogel, R.Goddard und C.Krüger
J.Organomet.Chem., 191, 449 (1980)

17a) P.W.Jolly, R.Mynott und S.Holle
im Druck

b) B.Büssemeier, P.W.Jolly und R.Salz
Abstr.184
7.Int.Conf.Organomet.Chem. Venedig (1975)

18) H.Günther
NMR Spectroscopy
Wiley, New York (1980)

19) F.A.Cotton und G.Wilkinson
Advanced Inorganic Chemistry
Interscience Publishers, New York (1972)

20) J.B.Stothers
Carbon-13 NMR Spectroscopy
Academic Press, New York (1972)

22) S.Stobbe
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1980)

23) H.Trinh
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1981)

24) J.Beger und H.Reichel
J.Prakt.Chem., 315, 1067 (1973)

25) W.E.Walker, R.M.Manyik, K.E.Atkins und M.L.Farmer
Tetrahedron Letters, 3817 (1970)

26) K.Ohno, T.Mitsuyasu und J.Tsuji
Tetrahedron, 28, 3705 (1972)

27) H.Werner
Adv.Organomet.Chem., 19, 155 (1981)

28a) H.Werner, D.Tune, G.Parker, C.Krüger und D.J.Brauer
Angew.Chem., 87, 205 (1975)

b) H.Werner, A.Kühn, D.Tune, C.Krüger, D.J.Brauer,
J.C.Sekutowski und Y.H.Tsay
Chem.Ber., 110. 1763 (1977)

29) Nonius CAD_4/PDP_8

30) E.R.Howells, D.C.Phillips und D.Rogers
Acta Cryst., 3, 210 (1950)

31) D.Rogers und A.J.C.Wilson
Acta Cryst., 6, 439 (1953)

32) Programm GFMLS
Mülheimer Version von BDLS(ORFLS)(Hirshfeld)

33) R.F.Stewart, E.R.Davidson und W.T.Simpson
J.chem.Phys., 42, 3175 (1965)

34) D.T.Cromer und J.Waber
Acta Cryst., 18, 104 (1965)

35) D.T.Cromer und D.Liberman
J.chem.Phys., 53, 1891 (1970)

36) C.Altona und M.Sundaralingham
Acta Cryst., B28, 1806 (1972)

37) B.Barnett, B.Büssemeier, P.Heimbach, P.W.Jolly, C.Krüger, I.Tkatchenko und G.Wilke
Tetrahedron Letters, 1457 (1972)

38) F.R.Hartley
The Chemistry of Platinum and Palladium
Applied Science Publishers, London (1973)

39) Einzelheiten zur Meßmethodik siehe V.1

40) Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Die 4225 beobachteten Reflexe wurden innerhalb des Programmsystems SHELX gemittelt. In der Raumgruppe R3m ergaben sich dabei 1511 beobachtete Reflexe (R=0.047).

41) Alle Rechnungen für diese Struktur wurden mit dem Programmsystem SHELX 76 (G.M.Sheldrick, unveröffentlicht) durchgeführt.

42) siehe 38) kubisch flächenzentriert, a=3.8825A, damit ergibt sich d(Pd-Pd)=2.745A

43) Transition metal clusters
B.F.G.Johnson (Editor)
Wiley (1980)

44) J.Dubrawski, J.C.Kriege-Simondson und R.D.Feltham
J.Am.Chem.Soc., 102, 2089 (1980)

45) I.I.Moiseev, T.A.Stromnova, M.N.Vargaftig, G.J.Mazo, L.G.Kuz´mina und Y.T.Struchkov
J.Chem.Soc.Chem.Comm., 27, (1978)

46) M.N.Vargaftic, T.A.Stromnova, T.S.Khodashova, M.A.Poray-Koshits und I.Moiseev
Izv.Akad.Nauk.SSSR.Ser.Khim., 1960, (1980)

47) E.G.Mednikov, N.K.Eremenko, V.A.Mikhailov, S.P.Gubin, Y.L.Slovokhotov und Y.T.Struchkov
J.Chem.Soc.Chem.Comm., 989, (1981)

48) J.W.Lauher
J.Am.Chem.Soc., 100, 5305 (1978)

49) C.R.Eady, B.F.G.Johnson und J.Lewis
J.Chem.Soc.Chem.Comm., 385 (1977)

50) V.G.Albano, P.L.Bellon und G.F.Chiani
J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1024 (1969)

51) A.Fumagalli, G.Longoni, P.Chini, A.Albinati und S.Brückner
J.Organomet.Chem., 202, 329 (1980)

52) C.G.Pierpont, G.F.Stuntz und J.R.Shapley
J.Am.Chem.Soc., 100, 616 (1978)

53) V.G.Albano, G.Ciani, S.Martinengo, P.Chini und G.Giordano
J.Organomet.Chem., 88, 381 (1975)

54) P.W.Jolly, C.Krüger, K.-P.Schick und G.Wilke
Z.Naturforschung, 35b, 926 (1980)

55) Atomformfaktoren siehe V.1.

56) S.J.Lippard und S.M.Morehouse
J.Am.Chem.Soc., 91, 2504 (1969)

57) R.Mason und D.R.Russel
Chem.Comm., 26 (1966)

58) R.Mason und P.O.Whimp
J.Chem.Soc.(A), 2709 (1969)

59) K.Issleib und A.Brack
Z.Anorg.Chem., 277, 258 (1954)

60) K.Issleib und G.Doll
Chem.Ber., 86, 1544 (1963)

61) R.J.Burt, J.Chatt, W.Hussain und G.J.Leigh
J.Organomet.Chem., 182, 203 (1979)

62) M.S.Kharasch und C.F.Fuchs
J.Org.Chem., 9, 364 (1944)

63) M.Sakakibara, Y.Takahashi, S.Sakai und Y Ishii
J.Chem.Soc.Chem.Comm., 369 (1969)

64) Y.Tatsuno und T.Yoshida
Inorg.Synth., 19, 220 (1979)

Lebenslauf

6. März 1955	geboren in Essen als Sohn des Polizeibeamten Otto Schick und seiner Ehefrau Marianne, geborene Velhorst
1961-1965	Besuch der Volksschule
1965-1973	Besuch des Helmholtz-Gymnasiums in Essen
Mai 1973	Reifeprüfung
WS 1973/1974	Beginn des Chemiestudiums an der Ruhr-Universität Bochum
WS 1975/1976	Diplom-Vorprüfung in Chemie
WS 1977/1978	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Dezember 1977-November 1978	Anfertigung einer Diplomarbeit unter der Leitung von Dr.O.Ermer am Lehrstuhl für Organische Chemie I (Prof.Dr.W.Roth) über ´Struktur gespannter Tetracyclododecane´
Februar 1979	Beginn der vorliegenden Dissertation am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr